# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006410

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-106670

Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 3月31日

出 願 番 号

Application Number: 特願2004—106670

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad

under the Paris Convention, is

JP2004-106670
he country code and number

出 願 人

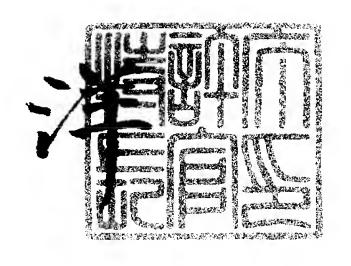
新日本石油株式会社

Applicant(s):

2005年 5月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 103 - 042【提出日】 平成16年3月31日 【あて先】 特許庁長官 殿 C 1 0 M 1 4 5 / 1 0 【国際特許分類】 C 1 0 N 4 0 : 0 4 【発明者】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【住所又は居所】 【氏名】 瀧川 克也 【発明者】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【住所又は居所】 【氏名】 別府 幸治 【発明者】 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 【住所又は居所】 【氏名】 三本 信一 【特許出願人】 【識別番号】 0 0 0 0 0 4 4 4 4 【氏名又は名称】 新日本石油株式会社 【代理人】 【識別番号】 100062225 【弁理士】 【氏名又は名称】 輝雄 秋元 【電話番号】 03-3475-1501 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 0 0 1 5 8 0 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲

【物件名】

【物件名】

明細書

要約書

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油とし、 必須成分として(A)分散型粘度指数向上剤を含有するギヤ油組成物。 【書類名】明細書

【発明の名称】ギヤ油組成物

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\ ]$ 

本発明はギヤ油に関し、更に詳しくは耐スラッジ性能及び水分離性に優れたギヤ油に関する。

#### 【背景技術】

 $[0\ 0\ 0\ 2]$ 

産業の発展に伴い、高効率化、省エネルギー化は目覚ましく改善されているものの、これらに対する要望は永遠の課題として依然強いものがある。各種産業機械に用いられているギヤについても、高効率、低コストが求められている。これに伴い、ギヤ油としては、高速、高出力化傾向とも相俟って、より高温に耐え、かつより高負荷での運転に耐えられるものが熱望されてきている。

[0003]

たとえば、ギヤ油に関する特許文献1、2ではギヤ油への硫黄系極圧添加剤やリン系極圧添加剤の配合を開示する。

しかし、これらの極圧剤はその添加量が微量であっても熱負荷が加わるとスラッジを多量に生成し、また熱・酸化安定性を低下させる傾向がある。そのため、極圧剤を単独で添加した潤滑油では、最近の産業機械等のギヤにおいて十分な熱・酸化安定性を達成することが困難である。

一方、スラッジを抑制する手段としては、コハク酸イミドなどの無灰系分散剤を添加することが知られている。しかしながら使用時に水混入の恐れのあるギヤ油には良好な水分離性が求められるので、水分離性に悪影響を及ぼすこれらの添加剤の使用は好ましくない

【特許文献1】特開平10-259394号公報

【特許文献2】特開平9-208976号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 0\ 4\ ]$ 

本発明は、近年の産業機械等のギヤに使用されるギヤ油に不足する耐スラッジ性能及び 水分離性能を改良せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

 $[0\ 0\ 0\ 5]$ 

本発明者らは、上記目的を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、所定基油に(C)分散型 粘度指数向上剤を含有せしめることで上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成 するに至った。

すなわち、本発明は、鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油とし、必須成分として(A)分散型粘度指数向上剤を含有するギヤ油組成物を含有するギヤ油組成物に関する。

【発明の効果】

 $[0\ 0\ 0\ 6\ ]$ 

本発明のギヤ油は耐スラッジ性能及び水分離性が優れる。そのため、高効率、低コストの各種産業機械に用いられているギヤに対応して、ギヤ油として高速、高出力化傾向とも相俟って、より高温に耐え、かつより高負荷での運転に耐えることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

 $[0\ 0\ 0\ 7\ ]$ 

本発明のギヤ油組成物においては、鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油として用いる。

ここで、鉱油としては、原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分に対して、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗

浄、白土処理などの1種もしくは2種以上の精製手段を適宜組み合わせて適用して得られるパラフィン系またはナフテン系などの鉱油を挙げることができる。また、ワックス異性化基油、GTL WAX(ガストゥリキッド ワックス)を異性化する手法で製造される基油等も使用可能である。

また、油脂としては、例えば、牛脂、豚脂、ひまわり油、大豆油、菜種油、米ぬか油、ヤシ油、バーム油、バーム核油、あるいはこれらの水素添加物等が挙げられる。

# [0008]

また、合成油としては、例えば、ポリ $\alpha$  ーオレフィン(エチレンープロピレン共重合体、ポリブテン、1 ーオクテンオリゴマー、1 ーデセンオリゴマー、およびこれらの水素化物等)、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、モノエステル(ブチルステアレート、オクチルラウレート)、ジエステル(ジトリデシルグルタレート、ジー2 ーエチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジー2 ーエチルヘキシルセバケート等)、ポリエステル(トリメリット酸エステル等)、ポリオールエステル(トリメチロールプロバンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、インタエリスリトールー2 ーエチルヘキサノエート、ベンタエリスリトールベラルゴネート等)、ポリオキシアルキレングリコール、ポリフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、リン酸エステル(トリクレジルフォスフェート等)、含フッ素化合物(バーフルオロポリエーテル、フッ素化ポリオレフィン等)、シリコーン油等が例示できる。

これらの基油のうち、好ましいものは、鉱油、ポリ $\alpha$  — オレフィン、ポリオールエステル、ポリオキシアルキレングリコールである。

本発明のギヤ油組成物の基油としては、上記した基油を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

# [0009]

なお、これら基油の動粘度は、特に限定されず任意であるが、40  $\mathbb C$  動粘度の下限値は、耐ビッチング性の面から $10\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$  以上、好ましくは $20\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$  以上、更に好ましくは $40\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$  以上、もっとも好ましくは $60\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$  以上であり、その上限値は、攪拌抵抗による摩擦ロスが少ない点から $1000\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$  以下、好ましくは $500\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$  以下、更に好ましくは $1000\,\mathrm{mm}^2/\mathrm s$  以下である。またその粘度指数も任意であるが、その下限値は高温における油膜低下の抑制の点から $80\,\mathrm{y}$  以上、好ましくは $90\,\mathrm{y}$  上である。そして一般的には $500\,\mathrm{y}$  下の値である。さらにその流動点も任意であるが、低温特性の点から、通常、その流動点は、好ましくは $-5\,\mathrm{c}$  以下、より好ましくは $-15\,\mathrm{c}$  以下である。

# [0010]

#### (A)成分:

スラッジ抑制性の点から本発明のギヤ油組成物には、(A)成分として分散型粘度指数向上剤を添加することが必須である。

ここでいう分散型粘度指数向上剤としては、潤滑油の分散型粘度指数向上剤として用いられる任意の化合物が使用可能であるが、具体的には例えば、下記の一般式(1)、(2)または(3)で表される化合物の中から選ばれる1種または2種以上のモノマー(A-1)と、

下記の一般式(4)または(5)で表される化合物の中から選ばれる1種または2種以上の含窒素モノマー(A-2)を共重合して得られる共重合体またはその水素化物などが挙げられる。

#### 

(A-1)成分

【化1】

【0012】

$$R^3$$
 $CH_2 \longrightarrow C$ 
 $R^4$ 

一般式 (2)

【0013】

$$CH = CH$$
 $O = C$ 
 $C = O$ 
 $C = O$ 
 $C$ 
 $Y^{1}$ 
 $Y^{2}$ 

一般式(3)

【0014】 (A-2)成分

$$CH_2 = C$$

$$COO - \left(-R^6 - \frac{1}{a}Y^3\right)$$

$$COO - \left(-R^6 - \frac{1}{a}Y^3\right)$$

【また $Y^3$ としては、それぞれ個別に、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、アニリノ基(ONH-1)、ONH-1 、ONH-1 、O

[0015]

$$CH_2 = \overset{R^7}{\overset{!}{C}}$$
 ···········一般式(5)

#### $[0\ 0\ 1\ 6\ ]$

一般式(1)、(2)及び(3)中、R  $^1$  及びR  $^3$  は、それぞれ個別に、水素原子またはメチル基を示し、R  $^2$  は農素数  $^1$  ~  $^1$  8のアルキル基を示し、R  $^4$  は農素数  $^1$  ~  $^1$  2の農化水素基を示し、Y  $^1$  およびY  $^2$  は、別個に、水素原子、農素数  $^1$  ~  $^1$  8のアルキルアルコールの残基( $^1$  8  $^2$  8 は農素数  $^1$  ~  $^1$  8 のアルキルアミンの残基( $^1$  8 のモノアルキルアミンの残基( $^1$  8 は農素数  $^1$  ~  $^1$  8 のアルキル基を示す)をそれぞれ示している。

#### $[0\ 0\ 1\ 7]$

R<sup>2</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>の炭素数 l~18のアルキル基としては、具体的には、それぞれ個別に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が例示できる。

#### [0018]

またR<sup>4</sup>としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、

# $[0\ 0\ 1\ 9\ ]$

(A-1) 成分のモノマーとして好ましいものとしては、具体的には、炭素数  $1\sim18$  アルキルアクリレート、炭素数  $1\sim18$  アルキルアクリレート、炭素数  $1\sim18$  アルキルスチレン、スチレン、メチルスチレン、無水マレイン酸エステル、無水マレイン酸アミド及びこれらの混合物等が例示できる。なかでも(A-1)成分のモノマーとしては一般式(1)であらわされるモノマー、たとえば、アルキル基の炭素数が  $1\sim18$  のアルキル(メタ)アクリレートである。

一方、(A-2)成分としての一般式(4)および一般式(5)中、 $R^5$ および $R^7$ は、それぞれ個別に、水素原子またはメチル基を示し、 $R^6$ は炭素数  $2\sim18$ のアルキレン基を示し、aは 0 または 1 の整数を示す。

 $Y^3$  および $Y^4$  は、それぞれ個別に、炭素数  $1 \sim 30$  の窒素原子を含有する有機基をそれぞれ示している。

Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>としては、環を有する基であることが好ましく、かかる環は芳香族環よりも脂肪族環を有する基であることがより好ましい。

Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>としては、スラッジ抑制性の点から6員環を有する基であることが好ましい。

Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>としては、スラッジ抑制性の点から含酸素原子環を有する基であることがより好ましい。

Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>としては、窒素原子を1個有する基であることが好ましい。

Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>としては、スラッジ抑制性の点から最も好ましいのはモルホリノ基である

# [0020]

R<sup>6</sup>としては具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基等のアルキレン基(これらアルキレン基は直鎖状でも分枝状でも良い)等が例示できる。

#### $[0\ 0\ 2\ 1]$

成分(A-2)モノマーとしての一般式(4)と一般式(5)の中では、スラッジ抑制性の点から一般式(4)で表されるモノマーが好ましい。具体的には、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、2ーメチルー5ービニルピリジン、モルホリノメチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート及びこれらの混合物等が例示できる。

#### $[0 \ 0 \ 2 \ 2]$

以上から、必須成分としての(A)分散型粘度指数向上剤とは、上記の(A-2)成分のような含窒素モノマーをコモノマーとする共重合体を意味している。必須成分の(A)成分である分散型粘度指数向上剤は、前記(A-1)成分の中から選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(A-2)成分の中から選ばれる1種または2種以上の含窒素モノマーとを共重合することにより得ることができる。共重合の際の(A-1)成分と(A-2)成分のモル比は任意であるが、一般に、80:20~95:5程度である。また共重合の反応方法も任意であるが、通常、ベンゾイルバーオキシドなどの重合開始剤の存在下で(A-1)成分と(A-2)成分をラジカル溶液重合させることにより容易に共重合体が得られる。また(A)成分の分散型粘度指数向上剤の数平均分子量も任意であるが、通常、数平均分子量が、1、000~1、500、000、好ましくは10、000~200、000のものを用いるのが望ましい。

#### [0023]

本発明のギヤ油組成物における必須成分としての(A)成分の含有量の上限値は、組成物全量基準で、10質量%、好ましくは5質量%、より好ましくは2質量%である。含有量が10質量%を越えても、含有量に見合うだけのスラッジ生成抑制効果のさらなる向上は見られず、またせん断による粘度低下を引き起こすため、好ましくない。一方、(A)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.05質量%、さらに好ましくは0.1質量%である。(A)成分の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が見られず、ギヤ油組成物のスラッジ生成抑制効果が悪化する恐れがあるため、好ましくない。

# [0024]

次の本発明のギヤ組成物に適宜に添加できる任意成分について説明する。

#### (B)成分:

任意成分であるが、摩擦特性向上のために、本発明のギヤ油組成物は(B)成分として、下記一般式(6)~(8)で表される化合物の少なくとも一種を含むことが好ましい。 R  $^{10}$  - C O - N R  $^{11}$  - (C H  $_2$ )  $_{\rm n}$  - C O O X  $^{1}$  (6)

(式中、 $R^{10}$ は炭素数  $6\sim30$ のアルキル基又は炭素数  $6\sim30$ のアルケニル基、 $R^{11}$ は炭素数  $1\sim4$ のアルキル基、 $X^{11}$ は水素、炭素数  $1\sim30$ のアルケニル基、 $1\sim30$ のアルケニル基、 $1\sim4$ の整数を示す。)

 $[R^{1} O - C O - N R^{1} I - (C H_2)_{n} - C O O]_{m}Y^{5}$  (7)

(式中、R  $^{1}$   $^{0}$  は炭素数  $^{6}$   $^{0}$   $^$ 

(式中、 $R^{10}$ は炭素数  $6\sim30$ のアルキル基又は炭素数  $6\sim30$ のアルケニル基、 $R^{11}$ は炭素数  $1\sim4$ のアルキル基、Zは 2 価以上の多価アルコールの水酸基を除いた残基、Mは 1 以上の整数、M ,は 0 以上の整数、M ,は M の整数を示す。)

# [0025]

一般式(6)~(8)中、R<sup>10</sup>は農素数6~30のアルキル基又は農素数6~30のアルケニル基を表す。基油への溶解性などの点から、農素数6以上のアルキル基又はアルケニル基であることが必要であり、農素数7以上であることが好ましく、農素数8以上であることがより好ましい。また、貯蔵安定性などの点から、農素数30以下のアルキル基又はアルケニル基であることが必要であり、農素数24以下であることが好ましく、農素数20以下であることが好ましい。このようなアルキル基及びアルケニル基としては、具体的には例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、トリデシル基、イコシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラ

デセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である)等が挙げられる。

- $[0\ 0\ 2\ 6\ ]$
- 一般式(6)~(8)中、R  $^{11}$  は 炭素数  $^{1}$  1 は 炭素数  $^{1}$  2 の 点から、 炭素数  $^{1}$  4 以下のアルキル基であることが必要であり、 炭素数  $^{1}$  3 以下であることが好ましく、 炭素数  $^{1}$  2 以下であることがより好ましい。 一般式(6)~(8)中、  $^{1}$  1 ~ 4 の整数を表す。 貯蔵安定性などの点から、  $^{1}$  4 以下の整数であることが必要であり、  $^{1}$  3 以下であることが好ましく、  $^{1}$  2 以下であることがより好ましい。
  - $[0\ 0\ 2\ 7\ ]$
- 一般式(6)中、 $X^{\perp}$ は水素、炭素数 $1\sim30$ のアルキル基又は炭素数 $1\sim30$ のアルケニル基を表す。 $X^{\perp}$ が表すアルキル基又はアルケニル基としては、貯蔵安定性などの、炭素数10以下であることが必要であり、炭素数10以下であることが必要であり、炭素数10以下であることがより好ましい。このようなアルキル基、ベンチル基として、炭スチル基、オクチル基、ブロビル基、ブチル基、インチル基、ルル型・ルル型・カーのアルキル基、カクチル基、カクテニル基、デシル基等のアルキル基(これらアルケニル基、カクテニル基、ブラニル基、デセニル基等のアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意るとがよりである。また、耐スラッジ性に優れるなどの点から、アルキル基であることがよりがましい。 $X^{\perp}$ としては、摩擦特性が向上する、摩擦特性効果の持続性が向上するなどの点から、水素、炭素数 $1\sim20$ のアルキル基であることがより好ましく、水素または炭素数 $1\sim20$ のアルキル基であることがより好ましい。
  - [0028]
- 一般式(7)中、 $Y^5$ はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、具体的には例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等が挙げられる。これらの中でも、摩擦特性効果の持続性の向上の点から、アルカリ土類金属が好ましい。一般式(7)中、mは $Y^5$ がアルカリ金属の場合は1を示し、Yがアルカリ土類金属の場合は2を示す。
  - [0029]
- 一般式(8)中、乙は2価以上の多価アルコールの水酸基を除いた残基を表す。このよ うな多価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、プロピレングリ コール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、 1,6-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、イ ソプレングリコール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、ソルバイト、カテコール 、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノー ルA、水添ビスフェノールF、ダイマージオール等の2価のアルコール;グリセリン、2 一(ヒドロキシメチル)ー1,3ープロパンジオール、1,2,3ーブタントリオール、 1,2,3-ペンタントリオール、2-メチルー1,2,3-プロパントリオール、2-メチルー2,3,4ーブタントリオール、2ーエチルー1,2,3ーブタントリオール、 2,3,4-ペンタントリオール、2,3,4-ヘキサントリオール、4-プロピルー3 , 4 , 5 ー へ プ タ ン ト リ オ ー ル 、 2 , 4 ー ジ メ チ ル ー 2 , 3 , 4 ー ペ ン タ ン ト リ オ ー ル 、 1,2,4ーブタントリオール、1,2,4ーペンタントリオール、トリメチロールエタ ン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール;ペンタエリスリトール、エリスリトー ル、1,2,3,4ーペンタンテトロール、2,3,4,5ーヘキサンテトロール、1, 2,4,5-ペンタンテトロール、1,3,4,5-ヘキサンテトロール、ジグリセリン 、ソルビタン等の4価アルコール;アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグ リセリン等の5価アルコール;ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、 イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール;ポ リグリセリン又はこれらの脱水縮合物等が挙げられる。

[0030]

一般式(8)中、mは1以上の整数、m'は0以上の整数であり、かつm+m'はZの価数と同じである。つまり、Zの多価アルコールの水酸基のうち、全てが置換されていても良く、その一部のみが置換されていても良い。

 $[0\ 0\ 3\ 1]$ 

任意成分としての上記(B)成分は、一般式(6)~(8)の中から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であるが、摩擦特性効果の持続性の向上などの点から、一般式(6)および(7)の中から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。また、一般式(6)~(8)の中から選ばれる 1 種の化合物のみを単独で使用しても良く、 2 種以上の化合物の混合物を使用しても良い。

なお、一般式(6)で表される化合物の好適な例として、 $R^{1}$ 0 が炭素数 17 のアルケニル基、 $R^{1}$ 1 がメチル基、 $X^{1}$ 1 が水素、n1 が 11 である N1 ーオレオイルサルコシンが挙げられる。

[0032]

本発明のギヤ油における任意成分の(B)成分の含有量の上限値は、組成物全量基準で5質量%、好ましくは2質量%、より好ましくは1質量%である。含有量が5質量%を越えた場合、含有量に見合うだけの摩擦特性のさらなる向上はみられず、貯蔵安定性が低下することから好ましくない。一方、(B)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準で0.001質量%、好ましくは0.003質量%、さらに好ましくは0.005質量%である。(B)成分の含有量が0.001質量%に満たない場合は、摩擦特性の向上効果がみられないため好ましくない。

- [0033]
- (C)成分:

本発明のギヤ油組成物には、任意成分であるが、さらに摩擦特性がより向上する点から、(C)成分として、(C)下記一般式(9)で表される化合物を含有することが好ましい。

 $R^{12} - CH_{2}COOH - 般式 (9)$ 

(式中、R<sup>12</sup>は炭素数7~29のアルキル基、炭素数7~29のアルケニル基または一般式(10)で表される基を示す。)

 $R^{13} - C_6 H_4 O - (10)$ 

(式中、 $R^{13}$ は炭素数  $1 \sim 20$ のアルキル基または水素を示す。)

 $[0 \ 0 \ 3 \ 4]$ 

一般式(9)中、 $R^{12}$ は炭素数  $7 \sim 29$ のアルキル基、炭素数  $7 \sim 29$ のアルケニル基または一般式 (10)で表される基を示す。 $R^{12}$ が示すアルキル基としては、炭素数  $7 \sim 29$ であることが必要である。基油への溶解性などの点から、炭素数  $7 \sim 29$ であることが必要である。基油への溶解性などの点から、炭素数  $1 \sim 29$  以上であることが好ましい。また、貯蔵安定性などの点から、炭素数  $1 \sim 29$  以下であることが必要であり、炭素数  $1 \sim 29$  以下であることが必要であり、炭素数  $1 \sim 29$  以下であることがより好ましい。このようなアルキル基としては、具体的には例えば、 $1 \sim 29$  がよいがよ、 $1 \sim 29$  が、 $1 \sim 29$  が、

[0035]

R<sup>12</sup>が示すアルケニル基としては、炭素数 7~29であることが必要である。基油への溶解性などの点から、炭素数 7以上であることが必要であり、炭素数 9以上であることが必要であり、炭素数 22以下であることが必要であり、炭素数 22以下であることが好ましく、炭素数 19以下であることがより好ましい。このようなアルケニル基としては、具体的には例えば、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基等(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。

# [0036]

一般式(10)中、 $R^{13}$  は農素数  $1\sim 20$  のアルキル基または水素を表す。 $R^{13}$  が示すアルキル基としては、貯蔵安定性などの点から農素数 20 以下であることが必要であり、農素数 19 以下であることが好ましく、農素数 15 以下であることがより好ましい。また、基油への溶解性などの点から農素数 3 以上であることが好ましく、農素数 5 以上であることがより好ましい。また、 $R^{13}$  がアルキル基の場合において、その置換位置は任意であるが、摩擦特性の向上効果により優れる点からバラ位またはメタ位であることが好ましく、バラ位であることがより好ましい。一般式(9)において、 $R^{12}$  は上記したように、農素数  $7\sim 29$  のアルキル基であっても、農素数  $7\sim 29$  のアルケニル基であっても、農素数 10 のアルケニル基であっても、一般式(10)で表される基であることが好ましい。

# [0037]

本発明の油組成物において、(C)成分を配合する場合の含有量は任意であるが、多量に配合すると耐スラッジ性が低下する恐れがあることから、組成物全量基準で5質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることがさらにより好ましい。一方、摩擦特性の向上効果を十分に発揮させるなどの点から、組成物全量基準で0.01質量%以上であることが好ましく、0.03質量%以上であることがさらにより好ましい

# [0038]

#### (D)成分:

本発明のギヤ油組成物には、任意成分の(D)成分として、極圧性向上の点から硫黄系極圧剤を用いることが好ましい。

この硫黄系極圧剤として具体的には、硫化油脂、硫化脂肪酸、硫化エステル、硫化オレフィン、ジヒドロカルビル(ポリ)サルファイド、チアジアゾール化合物、アルキルチオカルバモイル化合物、チオカーバメート化合物、チオテルペン化合物、ジアルキルチオジプロピオネート化合物、硫化鉱油、ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデンなどを挙げるこ合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデンなどを挙げることができる。これらの硫黄系極圧剤は、1種を単独用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

#### [0039]

硫化油脂は、硫黄や硫黄含有化合物と油脂(ラード油、鯨油、植物油、魚油等)を反応させて得られるものであり、その硫黄含有量は特に制限はないが、一般に5~30質量%のものが好適である。その具体例としては、硫化ラード、硫化なたね油、硫化ひまし油、硫化大豆油、硫化米ぬか油およびこれらの混合物などを挙げることができる。

#### $[0 \ 0 \ 4 \ 0]$

硫化脂肪酸の例としては、硫化オレイン酸などを、硫化エステルの例としては、不飽和脂肪酸(オレイン酸、リノール酸又は上記の動植物油脂から抽出された脂肪酸類などを含む)と各種アルコールとを反応させて得られる不飽和脂肪酸エステル及びこれらの混合物などを任意の方法で硫化することにより得られるものなどが挙げられ、具体的には例えば、硫化オレイン酸メチルや硫化米ぬか脂肪酸オクチルおよびこれらの混合物などを挙げることができる。

#### $[0\ 0\ 4\ 1]$

硫化オレフィンとしては、例えば、下記一般式(11)で表される化合物が挙げられる

この化合物は、炭素数2~15のオレフィンまたはその二~四量体を、硫黄、塩化硫黄等の硫化剤と反応させることによって得られ、該オレフィンとしては、プロピレン、イソブテン、ジイソブテンなどが好ましい。

#### $[0\ 0\ 4\ 2]$

 $R^{14} - S_a - R^{15}$  (11)

[式中、 $R^{14}$ は炭素数  $2\sim 15$ のアルケニル基、 $R^{15}$ は炭素数  $2\sim 15$ のアルキル基又はアルケニル基を示し、aは  $1\sim 8$ の整数を示す。]

また、ジヒドロカルビル(ポリ)サルファイドは、下記一般式(12)で表される化合物である。ここで、 $\mathbf{R}^{16}$ 及び $\mathbf{R}^{17}$ がアルキル基の場合、硫化アルキルと称されることがある。

[0043]

 $R^{16} - S_b - R^{17}$  (12)

[式中、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数  $1\sim 20$ の鎖状アルキル基、分枝状又は環状アルキル基、炭素数  $6\sim 20$ のアリール基、炭素数  $7\sim 20$ のアルキルアリール基あるいは炭素数  $7\sim 20$ のアリールアルキル基を示し、  $1\sim 8$ の整数を示す。

上記一般式(12)中の $R^{16}$ 及び $R^{17}$ としては、具体的には、n-プロピル基、イ ソプロピル基、nーブチル基、イソブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、 直鎖又は分枝ペンチル基、直鎖又は分枝ヘキシル基、直鎖又は分枝ヘプチル基、直鎖又は 分枝オクチル基、直鎖又は分枝ノニル基、直鎖又は分枝デシル基、直鎖又は分枝ウンデシ ル基、直鎖又は分枝ドデシル基、直鎖又は分枝トリデシル基、直鎖又は分枝テトラデシル 基、直鎖又は分枝ペンタデシル基、直鎖又は分枝ヘキサデシル基、直鎖又は分枝ヘプタデ シル基、直鎖又は分枝オクタデシル基、直鎖又は分枝ノナデシル基、直鎖又は分枝イコシ ル基などの直鎖状又は分枝状のアルキル基;フェニル基、ナフチル基などのアリール基; トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、 直鎖又は分枝プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルフェ ニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ペンチルフェニル基(全ての構造異性 体を含む)、直鎖又は分枝ヘキシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分 枝ヘプチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝オクチルフェニル基( 全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ノニルフェニル基(全ての構造異性体を含む) 、直鎖又は分枝デシルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ウンデシル フェニル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ドデシルフェニル基(全ての構造 異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルフェニル基(全 ての構造異性体を含む)、ジエチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又 は分枝)プロピルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルフ ェニル基(全ての構造異性体を含む)、メチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、 エチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、直鎖又は分枝プロピルナフチル基(全て の構造異性体を含む)、直鎖又は分枝ブチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ メチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、エチルメチルナフチル基(全ての構造異 性体を含む)、ジエチルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)プ ロピルナフチル基(全ての構造異性体を含む)、ジ(直鎖又は分枝)ブチルナフチル基( 全ての構造異性体を含む)などのアルキルアリール基;ベンジル基、フェニルエチル基( 全ての異性体を含む)、フェニルプロピル基(全ての異性体を含む)などのアリールアル キル基;などを挙げることができる。これらの中でも、一般式(19)中のR<sup>29</sup>及びR <sup>30</sup>としては、プロピレン、1-ブテン又はイソブチレンから誘導された炭素数3~18 のアルキル基、又は炭素数6~8のアリール基、アルキルアリール基あるいはアリールア ルキル基であることが好ましく、これらの基としては例えば、イソプロピル基、プロピレ ン2量体から誘導される分枝状ヘキシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン3 量体から誘導される分枝状ノニル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン4量体か ら誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン5量体から誘 導される分枝状ペンタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、プロピレン6量体から誘 導される分枝状オクタデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、secーブチル基、te rtーブチル基、1ーブテン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性 体を含む)、イソブチレン2量体から誘導される分枝状オクチル基(全ての分枝状異性体 を含む)、1ーブテン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含

む)、イソブチレン3量体から誘導される分枝状ドデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、1ーブテン4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)、イソブチレン4量体から誘導される分枝状へキサデシル基(全ての分枝状異性体を含む)などのアルキル基;フェニル基、トリル基(全ての構造異性体を含む)、エチルフェニル基(全ての構造異性体を含む)、キシリル基(全ての構造異性体を含む)などのアルキルアリール基;ベンジル基、フェニルエチル基(全ての異性体を含む)などのアリールアルキル基が挙げられる。

# [0044]

さらに、上記一般式(12)中の $R^{16}$ 及び $R^{17}$ としては、加工効率及び工具寿命の向上の点から、別個に、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数  $3\sim 18$ の分枝状アルキル基であることがより好ましく、エチレン又はプロピレンから誘導された炭素数  $6\sim 15$ の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。

# [0045]

一般式(12)で表されるジヒドロカルビル(ポリ)サルファイドとしては、例えば、ジベンジルポリサルファイド、各種ジノニルポリサルファイド、各種ジドデシルポリサルファイド、各種ジブチルポリサルファイド、各種ジオクチルポリサルファイド、ジフェニルポリサルファイド、ジシクロヘキシルポリサルファイドおよびこれらの混合物などを好ましく挙げることができる。

# $[0\ 0\ 4\ 6\ ]$

チアジアゾール化合物としては、例えば、下記一般式(13)で表される1, 3, 4 ーチアジアゾール、下記一般式(14)で表される1, 2, 4 ーチアジアゾール化合物及び下記一般式(15)で表される1, 4, 5 ーチアジアゾール化合物が挙げられる。

 $[0\ 0\ 4\ 7]$ 

【化6】

$$R^{18} - S_c - C - S_d - R^{19}$$

一般式 (13)

【0048】

$$R^{18} - S_{c} - C_{d} - N_{d}$$

一般式(14)

【0049】

$$N - C - S_c - R^{18}$$
 $N - C - S_d - R^{19}$ 

一般式 (15)

[式中、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数  $1\sim 20$ の炭化水素基を示し、C及び dは同一でも異なっていてもよく、それぞれ  $0\sim 8$  の整数を示す]

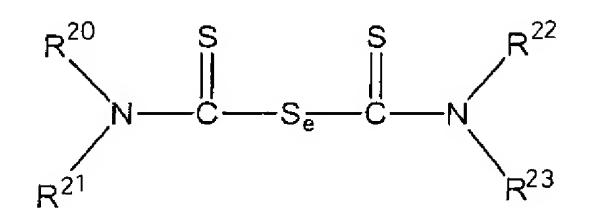
# [0050]

#### $[0\ 0\ 5\ 1]$

アルキルチオカルバモイル化合物としては、例えば、下記一般式(16)で表される化合物が挙げられる。

# [0052]

# 【化9】



# 一般式 (16)

[式中、 $R^{20} \sim R^{23}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数  $1 \sim 20$ のアルキル基を示し、eは  $1 \sim 8$ の整数を示す。]

このようなアルキルチオカルバモイル化合物の具体例としては、ビス(ジメチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジブチルチオカルバモイル)モノスルフィド、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド、ビス(ジブチルチオカルバモイル)ジスルフィド、ビス(ジオクチルチオカルバモイル)ジスルフィド、ビス(ジオクチルチオカルバモイル)ジスルフィドおよびこれらの混合物などを好ましく挙げることができる。

#### $[0\ 0\ 5\ 3]$

アルキルチオカーバメート化合物としては、例えば、下記一般式(17)で示される化合物が挙げられる。

#### $[0\ 0\ 5\ 4]$

$$R^{24}$$
  $S$   $R^{26}$   $N-C-S-R^{28}-S-C-N$   $R^{27}$ 

# 一般式(17)

「式中、 $R^{24} \sim R^{27}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数  $1 \sim 20$ のアルキル基を示し、 $R^{41}$ は炭素数  $1 \sim 10$ のアルキル基を示す。

このようなアルキルチオカーバメート化合物の具体例としては、メチレンビス(ジブチルジチオカーバメート)、メチレンビス「ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカーバメート」などを好ましく挙げることができる。

# [0055]

さらに、チオテルペン化合物としては、例えば、五硫化リンとピネンの反応物を、ジアルキルチオジプロピオネート化合物としては、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートおよびこれらの混合物などを挙げることができる。

#### $[0\ 0\ 5\ 6]$

硫化鉱油とは、鉱油に単体硫黄を溶解させたものをいう。ここで、本発明にかかる硫化鉱油に用いられる鉱油としては特に制限されないが、具体的には、原油に常圧蒸留及び減圧蒸留を施して得られる潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素適宜組分の、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理などの精製処理を適宜組織合わせて精製したバラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油などが挙げられる。また、単体硫黄としては、塊状、粉末状、溶融液体状等いずれの形態のものを用いてもよいが、粉末状は溶融液体状の単体硫黄と基油への形態のものを用いてもよいが、粉が好ない。なお、溶融液体状の単体硫黄はないが、単体硫黄の融点以上で取り扱わねはなめたが、ができるという利点を有しているが、単体硫黄の融点以上で取り扱いなるため、治性の、企業を表表のであり、ながであり、となるに要する時間が十分に短いので特に好ましい。またで取り扱いが容易であり、はの・1~0・5質量%である。

#### $[0\ 0\ 5\ 7]$

ジチオリン酸亜鉛化合物、ジチオカルバミン酸亜鉛化合物、ジチオリン酸モリブデン化合物及びジチオカルバミン酸モリブデン化合物とは、それぞれ下記一般式(18)~(21)

#### [0058]

【化11】

一般式(18)

【0059】

$$R^{33}$$
 N—C—S—Zn—S—C—N  $R^{35}$   $R^{36}$ 

一般式 (19)

【0060】

一般式 (20)

【0061】 【化14】

$$R^{41}$$
 N—C S MO MO S C—N  $R^{43}$  R  $^{42}$  N  $^{42}$  S  $^{42}$  S  $^{43}$  S  $^{44}$ 

一般式 (21)

[0062]

[式(18)~(21)中、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>及びR<sup>44</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ農素数1以上の農化水素基を表し、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>はそれぞれ酸素原子又は硫黄原子を表す」で表される化合物を意味する。

[0063]

```
、R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>及びR<sup>44</sup>で表される炭化水素基の
具体例を例示すれば、メチル基、エチル基、プロピル基(すべての分枝異性体を含む)、
ブチル基(すべての分枝異性体を含む)、ペンチル基(すべての分枝異性体を含む)、へ
キシル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘプチル基(すべての分枝異性体を含む)、オ
クチル基(すべての分枝異性体を含む)、ノニル基(すべての分枝異性体を含む)、デシ
ル基(すべての分枝異性体を含む)、ウンデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ドデ
シル基(すべての分枝異性体を含む)、トリデシル基(すべての分枝異性体を含む)、テ
トラデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ペンタデシル基(すべての分枝異性体を含
む)、ヘキサデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘプタデシル基(すべての分枝異
性体を含む)、オクタデシル基(すべての分枝異性体を含む)、ノナデシル基(すべての
分枝異性体を含む)、イコシル基(すべての分枝異性体を含む)、ヘンイコシル基(すべ
ての分枝異性体を含む)、ドコシル基(すべての分枝異性体を含む)、トリコシル基(す
べての分枝異性体を含む)、テトラコシル基(すべての分枝異性体を含む)などのアルキ
ル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのシクロアルキル基
;メチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロペンチル基(す
べての置換異性体を含む)、ジメチルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、
プロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシ
クロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチルシクロペンチル基(すべての
置換異性体を含む)、ブチルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む
)、メチルプロピルシクロペンチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエ
チルシクロペンチル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロペンチル基
(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)
、エチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルシクロヘキシル基(
すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性体、置換異
性体を含む)、メチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチ
ルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルシクロヘキシル基(すべての
分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロヘキシル基(すべての分枝異性
体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、ジ
メチルエチルシクロヘキシル基(すべての置換異性体を含む)、メチルシクロヘプチル基
(すべての置換異性体を含む)、エチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)
、ジメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルシクロヘプチル基
(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルエチルシクロヘプチル基(すべての
置換異性体を含む)、トリメチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含む)、ブチ
ルシクロヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、メチルプロピルシクロ
ヘプチル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ジエチルシクロヘプチル基(す
べての置換異性体を含む)、ジメチルエチルシクロヘプチル基(すべての置換異性体を含
む)などのアルキルシクロアルキル基;フェニル基、ナフチル基などのアリール基;トリ
ル基(すべての置換異性体を含む)、キシリル基(すべての置換異性体を含む)、エチル
フェニル基(すべての置換異性体を含む)、プロピルフェニル基(すべての分枝異性体、
置換異性体を含む)、メチルエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、トリメチ
ルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ブチルフェニル基(すべての分枝異性体、
置換異性体を含む)、メチルプロピルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含
む)、ジエチルフェニル基(すべての置換異性体を含む)、ジメチルエチルフェニル基(
すべての置換異性体を含む)、ペンチルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を
含む)、ヘキシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプチルフェ
ニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクチルフェニル基(すべての分枝
異性体、置換異性体を含む)、ノニルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含
む)、デシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ウンデシルフェニ
ル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ドデシルフェニル基(すべての分枝異
性体、置換異性体を含む)、トリデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を
```

含む)、テトラデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ペンタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘキサデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、ヘプタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)、オクタデシルフェニル基(すべての分枝異性体、置換異性体を含む)などのアルキルアリール基;ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基(すべての分枝異性体を含む)、フェニルブチル基(すべての分枝異性体を含む)などのアリールアルキル基などが挙げられる。

#### $[0\ 0\ 6\ 4]$

本発明のギヤ油組成物において、(D)成分としての硫黄系極圧剤の含有量は任意であるが、得られるギヤ油組成物の極圧性向上の点から、組成物全量基準でその下限値は、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることがさらにより好ましい。また、それ以上配合しても添加量に見合うほどの効果が得られない点から、上記硫黄極圧剤の含有量の上限値は、組成物全量基準で10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが最も好ましい、3質量%以下であることが最も好ましい

#### [0065]

#### (E)成分:

本発明のギヤ油組成物において、スラッジ抑制の点から、任意成分であるが(E)成分として、エポキシ化合物を配合することができる。エポキシ化合物としては、次のものが挙げられる。

- (1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、
- (2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (3) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4) アリルオキシラン化合物
- (5) アルキルオキシラン化合物
- (6) 脂環式エポキシ化合物
- (7) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8) エポキシ化植物油

#### $[0\ 0\ 6\ 6\ ]$

(1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、農素数1~13のアルキル基を1~3個有するものが挙げられ、中でも農素数4~10のアルキル基を1個有するもの、例えばnーブチルフェニルグリシジルエーテル、secーブチルフェニルグリシジルエーテル、 secーブチルフェニルグリシジルエーテル、 ペンチルフェニルグリシジルエーテル、 ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、 ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、 ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、 ブチルフェニルグリシジルエーテル、 アシルフェニルグリシジルエーテル、 アシルフェニルグリシジルエーテル、 アシルフェニルグリシジルエーテル、 アシルフェニルグリシジルエーテル、 アシルフェニルグリシジルエーテル、 アシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

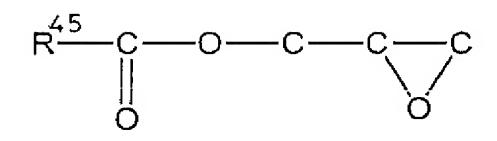
#### $[0\ 0\ 6\ 7\ ]$

(2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、アトラデシルグリシジルエーテル、2ーエチルへキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6ーへキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、テル等が例示できる。

#### [0068]

(3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(22)

# 【化15】



# 一般式(22)

#### $[0 \ 0 \ 6 \ 9]$

[式中、R $^{45}$ は炭素数 $1\sim18$ の炭化水素基を表す]で表される化合物が挙げられる。

# [0070]

上記式(22)中、R  $^{45}$  は炭素数  $^{1}$   $^{18}$  の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数  $^{1}$   $^{18}$  のアルキル基、炭素数  $^{2}$   $^{18}$  のアルケニル基、炭素数  $^{5}$   $^{2}$   $^{2}$  のシクロアルキル基、炭素数  $^{5}$   $^{2}$   $^{$ 

# $[0\ 0\ 7\ 1]$

グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジルー2,2ージメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジルーtertーブチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

# [0072]

(4) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシスチレン、アルキル-1,2-エポキシスチレン等が例示できる。

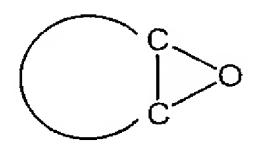
#### $[0\ 0\ 7\ 3]$

(5) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシペキサン、1, 2-エポキシペプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシペキサデカン、1, 2-エポキシペプタデカン、1, 1, 1-エポキシオクタデカン、1, 1-エポキシイコサン等が例示できる。

# $[0 \ 0 \ 7 \ 4]$

(6) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(23):

# 【化16】



# 一般式 (23)

#### [0075]

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成してい

る化合物が挙げられる。

# [0076]

脂環式エポキシ化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソー2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシー6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ【4-1-0] ヘプトー3-イル)-スピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-【7] オキサビシクロ【4-1. 0] ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシー2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン等が例示できる

#### $[0 \ 0 \ 7 \ 7]$

(7) エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数 12~20の脂肪酸と炭素数 1~8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

#### [0078]

(8) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

# [0079]

これらの(E)成分としてのエポキシ化合物を本発明のギヤ油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、ギヤ油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

# [080]

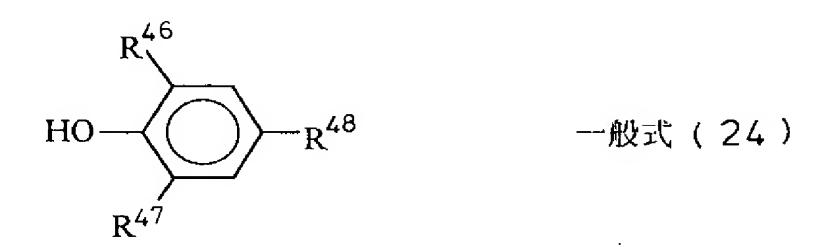
#### 成分(F):

任意成分であるが、本発明のギヤ油組成物には酸化安定性の面から、(F)成分として、(FーA)フェノール系酸化防止剤、(FーB)アミン系酸化防止剤、またはこの両方を含有することができる。

上記(F-A)フェノール系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のフェノール系化合物が使用可能であり、特に限定されるのもではないが、例えば、下記の一般式(24)または一般式(25)で表される化合物の中から選ばれる1種または2種以上のアルキルフェノール化合物が好ましいものとして挙げられる。

#### [0081]

# 【化17】



#### $[0 \ 0 \ 8 \ 2]$

上記一般式(24)中、R  $^{46}$  は炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基を示し、R  $^{47}$  は水素原子または炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基を示し、R  $^{48}$  は水素原子、炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基、下記の一般式(24 - i )で表される基または下記の一般式(24 - i )で表される基を示している。

#### [0083]

[0084]

上記一般式(24-i)中、 $R^{49}$  は炭素数  $1\sim 6$  のアルキレン基を、また  $R^{50}$  は炭素数  $1\sim 24$  のアルキル基またはアルケニル基を示している。

[0085]

【化19】

[0086]

上記一般式(24-ii)中、R<sup>51</sup> は炭素数  $1\sim 6$  のアルキレン基を示し、R<sup>52</sup> は炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基を示し、R<sup>53</sup> は水素原子または炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基を示している。

[0087]

【化20】

$$R^{54}$$
 $R^{56}$ 
 $R^{56}$ 

一般式(25)

# [0088]

上記一般式(25)中、 $R^{54}$  及び $R^{58}$ は、それぞれ個別に、炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基を示し、 $R^{55}$  及び $R^{59}$  は、それぞれ個別に、水素原子または炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基を示し、 $R^{56}$  及び $R^{57}$  は、それぞれ個別に、炭素数  $1\sim 6$  のアルキレン基を示し、 $X^4$  は炭素数  $1\sim 18$  のアルキレン基または下記の一般式(25-i)で表される基を示している。

[0089]

【化21】

[0090]

上記一般式(25-i)中、R $^{60}$ 及びR $^{61}$ は、それぞれ個別に、炭素数1~6のアルキレン基を示している。

# [0091]

一般式(24)において、 $R^{46}$  としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基等が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、t e r t-ブチル基が好ましい。また、 $R^{47}$  としては、水素原子または上述したような炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基が挙げられるが、酸化安定性に優れる点から、メチル基または t e r t-ブチル基が好ましい。

#### [0092]

一般式(24)において、 $R^{48}$  が炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基である場合は、具体的には $R^{60}$  としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c e r t e t

# [0093]

一般式(24)で表されるアルキルフェノール化合物の中で、 $R^{48}$  が炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基である場合の化合物として特に好ましいものは、2,6-ジーtert-ブチルーp ークレゾール、2,6-ジーtert-ブチルー4-エチルフェノール及びこれらの混合物等である。

# $[0 \ 0 \ 9 \ 4]$

一般式(24)中のR $^{48}$  が一般式(24 $^{-1}$ )で表される基である場合において、一般式(24 $^{-1}$ )のR $^{49}$  で示される炭素数 $1\sim6$ のアルキレン基は、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基、直鎖または分枝のブチレン基、直鎖または分枝のペンチレン基、直鎖または分枝のヘキシレン基等が挙げられる。

#### [0095]

一般式(24)で示される化合物が少ない反応工程で製造できる点で、R<sup>49</sup> は炭素数1~2のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)等であることがより好ましい。

#### [0096]

一方、一般式(24-i)のR<sup>50</sup> で示される農素数1~24のアルキル基またはアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良く、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、カクチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、イコシル基、ベンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、テトラコシル基等のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘブテニル基、オクテデセニル基、ファセニル基、テトラデセニル基、マジデセニル基、ナトラデセニル基、ベンデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、トリデセニル基、カクタデセニル基、オクタデカジエニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基等のアルケニル基(これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結合の位置も任意である);等が挙げられる。

#### $[0\ 0\ 9\ 7\ ]$

R<sup>50</sup> としては、基油に対する溶解性に優れる点から、炭素数 4~18のアルキル基、具体的には例えば、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が好ましく、炭素数 6~12の直鎖状または分枝

状アルキル基がより好ましく、炭素数6~12の分枝状アルキル基が特に好ましい。

[0098]

一般式(24)で表されるフェノール化合物の中で、R  $^{48}$  が一般式(24 $^{-1}$ )で表される基である場合の化合物としては、一般式(24 $^{-1}$ )におけるR  $^{61}$  が炭素数  $1\sim 2$ のアルキレン基であり、R  $^{50}$  が炭素数  $6\sim 1$  2の直鎖状または分枝状アルキル基であるものがより好ましく、一般式(24 $^{-1}$ )におけるR  $^{49}$  が炭素数  $1\sim 2$ のアルキレン基であり、R  $^{50}$  が炭素数  $6\sim 1$  2の分枝状アルキル基であるものが特に好ましい。

 $[0 \ 0 \ 9 \ 9]$ より具体的により好ましい化合物を例示すると、(3ーメチルー5ーtertーブチル -4-ヒドロキシフェニル)酢酸 n-ヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチルー 4-ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘキシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4ーヒドロキシフェニル)酢酸 n ーヘプチル、(3 ー メチルー5 ー t e r t ー ブチルー4 ー ヒドロキシフェニル)酢酸イソヘプチル、(3一メチルー5-tertーブチルー4ーヒ ドロキシフェニル) 酢酸 n - オクチル、(3 - メチル-5 - t e r t - ブチル-4 - ヒド ロキシフェニル)酢酸イソオクチル、(3一メチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロ キシフェニル) 酢酸 2 - エチルヘキシル、(3 - メチル-5-tert-ブチル-4-ヒ ドロキシフェニル)酢酸 n- ノニル、(3 - メチル-5 - t e r t - ブチル-4 -ヒドロ キシフェニル) 酢酸イソノニル、(3 — メチルー5 — t e r t — ブチルー4 — ヒドロキシ フェニル)酢酸n-デシル、(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェ ニル)酢酸イソデシル、(3一メチルー5ーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル ) 酢酸nーウンデシル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル ) 酢酸イソウンデシル、(3 — メチルー5 — t e r t — ブチルー4 — ヒドロキシフェニル ) 酢酸nードデシル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル) 酢酸イソドデシル、(3一メチルー5ーtertーブチルー4一ヒドロキシフェニル)プ ロピオン酸 n ーヘキシル、(3 ーメチルー5 ー t e r t ー ブチルー4 ーヒドロキシフェニ ル)プロピオン酸イソヘキシル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシ フェニル)プロピオン酸 n ーヘプチル、(3 一メチルー5 一 t e r t ーブチルー4 一ヒド ロキシフェニル)プロピオン酸イソヘプチル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4 ーヒドロキシフェニル)プロピオン酸 n-オクチル、(3-メチル-5-tert-ブチ ルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソオクチル、(3ーメチルー5ーtert ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオン酸2ーエチルヘキシル、(3ーメチルー 5 - t e r t - ブチルー 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸 n - ノニル、(3 - メチ ルー5ーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソノニル、(3ー メチルー5-tertーブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸nーデシル、( 3 - メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソデシル 、(3-メチルー5-tertーブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 n-ウ ンデシル、(3ーメチルー5ーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオン 酸イソウンデシル、(3一メチルー5ーtertーブチルー4一ヒドロキシフェニル)プ ロピオン酸 n ードデシル、(3 ー メチルー5 ー t e r t ー ブチルー4 ーヒドロキシフェニ ル) プロピオン酸イソドデシル、(3,5ージーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェ ニル)酢酸n-ヘキシル、(3,5-ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 酢酸イソヘキシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸n ーヘプチル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸イソヘプ チル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸nーオクチル、 (3,5-ジーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)酢酸イソオクチル、(3, 5 ージー t e r t ー ブ チ ル ー 4 ー ヒ ド ロ キ シ フ ェ ニ ル ) 酢 酸 2 ー エ チ ル へ キ シ ル 、 ( 3 , 5 ージー t e r t ー ブチルー 4 ーヒドロキシフェニル) 酢酸 n ー ノニル、(3, 5 ージー t e r t - ブチルー4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸イソノニル、(3,5 - ジーt e r t ーブチルー4一ヒドロキシフェニル)酢酸nーデシル、(3,5一ジーtertーブチル

-4ーヒドロキシフェニル)酢酸イソデシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒ ドロキシフェニル)酢酸 n ーウンデシル、(3,5ージー t e r t ーブチルー 4 ーヒドロ キシフェニル) 酢酸イソウンデシル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシ フェニル)酢酸 n ードデシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニ ル) 酢酸イソドデシル、(3,5一ジーtert-ブチルー4一ヒドロキシフェニル)プ プロピオン酸イソヘキシル、(3,5ージーtert-ブチルー4ーヒドロキシフェニル ) プロピオン酸 n - ヘプチル、(3,5-ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニ ル) プロピオン酸イソヘプチル、(3,5-ジーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェ ニル)プロピオン酸 n ーオクチル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシフ ェニル) プロピオン酸イソオクチル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒドロキシ フェニル)プロピオン酸2一エチルヘキシル、(3,5一ジーtertーブチルー4一ヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸 n ー ノニル、(3,5 ージー t e r t ー ブチルー4 ーヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸イソノニル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸 n ーデシル、(3,5ージーtertーブチルー4ーヒ ドロキシフェニル)プロピオン酸イソデシル、(3,5-ジーtert-ブチルー4-ヒ ドロキシフェニル) プロピオン酸 n ーウンデシル、(3,5-ジーtert-ブチルー4 ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸イソウンデシル、(3,5ージーtertーブチル -4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 n-ドデシル、(3,5-ジーtert-ブチ ルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオン酸イソドデシル、及びこれらの混合物等が挙げ られる。

# 

一般式(24)中のR  $^{48}$  が一般式(24  $^{-1}$  i)で表される基である場合において、一般式(24  $^{-1}$  i)中のR  $^{51}$  は炭素数  $^{1}$   $^{-6}$  のアルキレン基を示しいる。このアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には例えば、先にR  $^{49}$  について例示した各種アルキレン基が挙げられる。一般式(24)の化合物が少ない反応工程で製造できることやその原料が入手しやすいことから、R  $^{51}$  は炭素数  $^{1}$   $^{-3}$  のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、トリメチレン基(デースを対象  $^{1}$ 

#### 

一般式(24)で表されるアルキルフェノール化合物の中で、R $^{48}$  が一般式(24ーi)で表される基である場合の化合物として、好ましいものを具体的に例示すると、ビス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)メタン、1,1ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)エタン、1,2ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、1,2ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、1,3ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、2,2ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、2,2ービス(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロバン、及びこれらの混合物等が挙げられる。

# [0102]

一方、上記の一般式(25)において、 $R^{54}$  及び $R^{58}$ は、それぞれ個別に、炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c- ブチル基、t e r t- ブチル基等を示すが

また、一般式(25)において、 $R^{56}$ 及び $R^{57}$ を示す炭素数  $1\sim 6$ のアルキレン基としては、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には、それぞれ個別に、 $R^{49}$ について上述した各種アルキレン基が挙げられる。一般式(25)で表される化合物が少ない反応工程で製造できる点およびその原料の入手が容易である点で、 $R^{56}$ 及び $R^{57}$ はそれぞれ個別に、炭素数  $1\sim 2$ のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)等がより好ましい。

# [0103]

また、一般式(25)において、 $X^4$ を示す炭素数 $1\sim18$ のアルキレン基としては、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、ブチレン基基、スペーン基、ブチレン基、ブチレン基、ブチレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、デシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ベンンスをサデシレン基、トリデシレン基、オクタデシレン基等(これらのアルキレン基は直が大でも良い)が挙げられるが、原料入手のン基、エチレン基はアレン基、メチルメチレン基、「ジメチルンレレン基」、トリメチレン基、ブチシレン基、ブランスを対するがより好ました。直鎖ペンチレン基(ジメチルン基)、直鎖ペキシレン基(ジメチレン基)がより好ましく、エチレン基(ジメチレン基)、直鎖ペキシレンを、カリメチレン基(ジメチレン基)、直鎖ペキシレスキシレンを、エチレン基(ポンタメチレン基)、直鎖ペキシレスキシレスを表した。

# [0104]

【化22】

# 一般式(26)

# [0105]

また、一般式(25)中の $X^4$ が一般式(25-i)で表される基である場合において、一般式(25-i)中の $R^6$ 0 及び $R^6$ 1 で示される炭素数  $1\sim 6$  のアルキレン基は、直鎖状でも分枝状であっても良く、具体的には、それぞれ個別に、先に $R^{49}$  について上述したような各種アルキレン基が挙げられる。一般式(25)の化合物を製造する際の原料が入手しやすいことから、 $R^6$ 0 及び $R^6$ 1 は、それぞれ個別に、炭素数  $1\sim 3$  のアルキレン基、具体的には例えば、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基(ジメチレン基)、エチルメチレン基、プロピレン基(メチルエチレン基)、トリメチレン基等であるのがより好ましい。一般式(25)で表されるアルキルフェノールの中で、 $X^4$  が一般式(25-i)で表される基である場合の化合物として特に好ましいものは、下記の式(27)で示される化合物である。

#### $[0\ 1\ 0\ 6]$

# 【化23】

$$(H_3C)_3C$$

$$HO \longrightarrow CH_2CH_2 - C - O - CH_2CH_2 - S - CH_2CH_2 - O - C - CH_2CH_2 \longrightarrow C(CH_3)_3$$

$$(H_3C)_3C$$

$$(H_3C)_3C$$

$$(C(CH_3)_3)_3C$$

# 一般式(27)

# [0107]

また、当然のことではあるが、本発明の任意成分の(F - A)成分としては、一般式(24)及び一般式(25)で表されるアルキルフェノール化合物の中から選ばれる1種の化合物を単独で用いても良く、さらには、上記の中から選ばれる2種以上の化合物の任意混合割合での混合物等を用いても良い。

# [0108]

本発明のギヤ油組成物における(F - A)成分の上限値は、組成物全量基準で、3質量%、好ましくは2質量%、より好ましくは1質量%である。含有量が3質量%を越えても、含有量に見合うだけの酸化安定性、スラッジ生成抑制効果のさらなる向上は見られず、また基油に対する溶解性が低下するため、好ましくない。

#### $[0\ 1\ 0\ 9\ ]$

一方、(F-A)成分の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.1質量%、さらに好ましくは0.2質量%である。(F-A)成分の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が見られず、ギヤ油組成物の酸化安定性やスラッジ生成抑制効果が悪化する恐れがあるため、好ましくない。

# $[0 \ 1 \ 1 \ 0]$

任意成分として添加できる(F)成分における、(F - B)アミン系酸化防止剤としては、潤滑油の酸化防止剤として用いられる任意のアミン系化合物が使用可能であり、特に限定されるのもではないが、例えば、下記の一般式(28)で表される(N - p - アルキル)フェニルー $\alpha$  - ナフチルアミンまたは一般式(29)で表される p, p ' - ジアルキルジフェニルアミンの中から選ばれる l 種または 2 種以上の芳香族アミンが好ましいものとして挙げられる。

#### 

【化24】

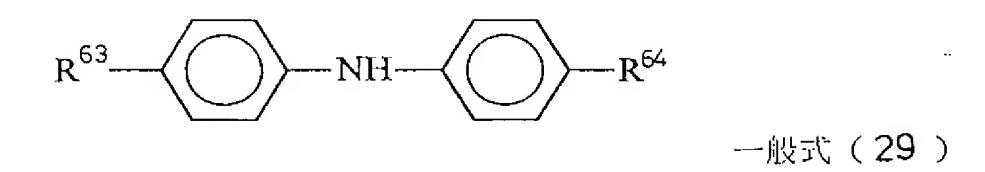
$$N R^{62}$$

一般式 (28)

# $[0\ 1\ 1\ 2\ ]$

上記一般式(28)中、 $R^{62}$ は水素原子または炭素数 $1\sim16$ のアルキル基を示している。

#### $[0\ 1\ 1\ 3]$



# $[0\ 1\ 1\ 4\ ]$

上記一般式(29)中、R  $^{63}$ 及びR  $^{64}$ は、それぞれ個別に、炭素数  $1 \sim 16$ のアルキル基を示している。

# $[0\ 1\ 1\ 5]$

(N-p-rルキル)フェニルー $\alpha$ ーナフチルアミンを表す上記一般式(28)中、R 6 2 は水素原子または炭素数  $1\sim 1$  6 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を示している。R 6 2 の炭素数が 1 6 を超える場合には分子中に占める官能基の割合が小さくなり、酸化防止能力が弱くなる恐れがある。R 6 2 のアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。

# [0116]

一般式(28)で表される化合物の中でも $R^{6}$ 2がアルキル基である場合は、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、農素数8~16の分枝アルキル基が好ましく、さらに農素数3または4のオレフィンのオリゴマーから誘導される農素数8~16の分枝アルキル基がより好ましい。ここでいう農素数3または4のオレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、2-ブテン及びイソブチレンが挙げられるが、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、プロピレンまたはイソブチレンが好ましい。

#### $[0\ 1\ 1\ 7\ ]$

アミン系酸化防止剤(F-B)成分として上記一般式(28)で表される(N-p-rルキル)フェニルー $\alpha$ ーナフチルアミンを用いる場合、 $R^{62}$ としては水素分子またはイソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、プロピレンの3量体から誘導される分枝ノニル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基、プロピレンの4量体から誘導される分枝ドデシル基若しくはプロピレンの5量体から誘導される分枝ペンタデシル基が特に好ましく、水素分子またはイソブチレンの2量体から誘導される分枝オクチル基、イソブチレンの3量体から誘導される分枝ドデシル基若しくはプロピレンの4量体から誘導される分枝ドデシル基が特に好ましい。

#### [0118]

一般式(28)で表される芳香族アミンとして、 $R^{62}$ がアルキル基であるN-p-アルキルフェニルー $\alpha$ ーナフチルアミンを用いる場合、このN-pーアルキルフェニルー $\alpha$ ーナフチルアミンとしては市販のものを用いても良い。またフェニルー $\alpha$ ーナフチルアミンと炭素数  $1\sim 1$ 6のハロゲン化アルキル化合物、炭素数  $2\sim 1$ 6のオレフィン、または炭素数  $2\sim 1$ 6のオレフィンオリゴマーとフェニルー $\alpha$ ーナフチルアミンをフリーデル・クラフツ触媒を用いて反応させることにより、容易に合成することができる。この際のフリーデル・クラフツ触媒としては、具体的には例えば、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化鉄などの金属ハロゲン化物;硫酸、リン酸、五酸化リン、フッ化ホウ素、酸性白土、活性白土などの酸性触媒;などを用いることができる。

#### $[0\ 1\ 1\ 9\ ]$

一方、p, p'ージアルキルジフェニルアミンを表す上記一般式(29)中、 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ は、それぞれ個別に、炭素数  $1\sim 16$ のアルキル基を示している。 $R^{63}$ 及びR

6 4 の一方または双方が水素原子の場合にはそれ自身が酸化によりスラッジとして沈降する恐れがあり、一方、炭素数が16を超える場合には分子中に占める官能基の割合が小さくなり、酸化防止能力が弱くなる恐れがある。

# [0120]

 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基等(これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い)が挙げられる。これらの中でもR63及び $R^{64}$ としては、基油に対するそれ自身の酸化生成物の溶解性に優れる点から、炭素数3~16の分枝アルキル基が好ましく、さらに炭素数3または4のオレフィン、またはそのオリゴマーから誘導される炭素数3~16の分枝アルキル基がより好ましい。ここでいう炭素数3または4のオレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、2-ブテンおよびイソブチレン等が挙げられるが、それ自身の酸化生成物の潤滑油基油に対する溶解性に優れる点から、プロピレンまたはイソブチレンが好ましい。

# $[0 \ 1 \ 2 \ 1]$

#### $[0 \ 1 \ 2 \ 2]$

## [0123]

本発明のギヤ油組成物における(F - B)アミン系酸化防止剤の含有量の上限値は、組成物全量基準で、3質量%、好ましくは2質量%、より好ましくは1質量%である。含有量が3質量%を越えても、含有量に見合うだけの酸化安定性及びスラッジ生成抑制効果のさらなる向上は見られず、また基油に対する溶解性が低下するため、好ましくない。一方、(F - B)アミン系酸化防止剤の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.1質量%、さらに好ましくは0.2質量%である。(F - B)アミン系酸化防止剤の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が見られず、ギヤ油組成物の酸化安定性やスラッジ生成抑制効果が悪化する恐れがあるため、好ましくない。

#### $[0\ 1\ 2\ 4]$

(G)成分:

任意成分であるが、本発明のギヤ油組成物の極圧性向上のために(G)成分として、(G)リン系化合物を含有してもよい。

ここでいう含有することができるリン系化合物としては、具体的には、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステル等のリン酸エステル類;亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル、亜リン酸トリエステル等の亜リン酸エステル類;これらリン酸エステル類や亜リン酸エステル類の塩;及びこれらの混合物等が挙げられる。上述したリン酸エステル類や亜リン酸エステル類は、通常、炭素数2~30、好ましくは3~20の炭化水素基を含有する化合物である。

# [0125]

この炭素数2~30の炭化水素基としては、具体的には例えば、エチル基、プロピル基 、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、 ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデ シル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基(これらアルキル基は直鎖状で も分枝状でも良い);ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテ ニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テ トラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセ ニル基等のアルケニル基(これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、また二重結 合の位置も任意である);シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の 、 メチルエチルシ クロペンチル基 、ジエチルシ クロペンチル基 、 メチルシ クロヘキシル基 、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル 基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル 基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6~11のアルキルシクロアルキル基(アルキ ル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である);フェニル基、ナフチル基等のアリ ール基:トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニ ル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニ ル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル 基等の炭素数7~18の各アルキルアリール基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く 、またアリール基への置換位置も任意である);ベンジル基、フェニルエチル基、フェニ ルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数 7~12の各アリールアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);等 が挙げられる。

#### $[0 \ 1 \ 2 \ 6]$

含有しても良い任意成分としてのリン化合物(I)成分として、好ましい化合物として は、具体的には例えば、モノプロピルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペン チルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノペプチルホスフェート、モノオクチ ルホスフェート等のリン酸モノアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良 い);モノフェニルホスフェート、モノクレジルホスフェート等のリン酸モノ(アルキル ) アリールエステル;ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジペンチルホス フェート、ジヘキシルホスフェート、ジペプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート 等のリン酸ジアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ジフェニル ホスフェート、ジクレジルホスフェート等のリン酸ジ(アルキル)アリールエステル;ト リプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘ キシルホスフェート、トリペプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート等のリン酸 トリアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);トリフェニルホスフ ェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸トリ(アルキル)アリールエステル;モノ プロピルホスファイト、モノブチルホスファイト、モノペンチルホスファイト、モノヘキ シルホスファイト、モノペプチルホスファイト、モノオクチルホスファイト等の亜リン酸 モノアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);モノフェニルホスフ ァイト、モノクレジルホスファイト等の亜リン酸モノ(アルキル)アリールエステル;ジ

プロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジペプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト等の亜リン酸ジ(アルキル)アリールエステル;トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリペプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト等の亜リン酸トリアルキルエステル(アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良い);トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等の亜リン酸トリ(アルキル)アリールエステル;及びこれらの混合物等が挙げられる。

# [0127]

また、上述したリン酸エステル類や亜リン酸エステル類の塩としては、具体的には、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステルエステル等に、アンモニアや炭素数 1~8の炭化水素基または水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化合物等の含窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素の一部または全部を中和した塩等が挙げられる。

#### [0128]

#### $[0 \ 1 \ 2 \ 9]$

また、当然のことではあるが、(G)成分としての含有しても良いリン化合物は、上述したリン酸エステル類、亜リン酸エステル類、これらの塩等の中から選ばれる1種の化合物を単独で用いても良く、さらには、上記の中から選ばれる2種以上の化合物の任意混合割合での混合物等を用いても良い。

#### $[0\ 1\ 3\ 0\ ]$

本発明のギヤ油組成物における上記リン化合物の含有量の上限値は、組成物全量基準で、10質量%、好ましくは5質量%、より好ましくは3質量%である。含有量が5質量%を越えても、含有量に見合うだけの潤滑性のさらなる向上は見られず、また酸化安定性を低下するため、好ましくない。一方、リン化合物の含有量の下限値は、組成物全量基準で、0.01質量%、好ましくは0.05質量%、さらに好ましくは0.1質量%である。リン化合物の含有量が0.01質量%に満たない場合は、その添加効果が発現しがたい。

#### [ 0 1 3 1 ]

#### (日)成分:

任意成分であるが、摩擦特性向上の点から、本発明のギヤ油組成物には、(H)成分として、油性剤を添加することができる。

油性剤としては、エステル油性剤、アルコール油性剤、カルボン酸油性剤、エーテル油性剤、アミン油性剤、アミド油性剤などが挙げられる。

#### $[0\ 1\ 3\ 2]$

エステル油性剤は、アルコールとカルボン酸とを反応させることにより得られる。アルコールとしては、1価アルコールでも多価アルコールでもよい。また、カルボン酸としては、一塩基酸でも多塩基酸であってもよい。

# [0133]

エステル油性剤を構成する一価アルコールとしては、通常炭素数1~24、好ましくは1~12、より好ましくは1~8のものが用いられ、このようなアルコールとしても直鎖のものでも分岐のものでもよく、また飽和のものであっても不飽和のものであってもよい。炭素数1~24のアルコールとしては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、直鎖状又は分岐状のプロバノール、直鎖状又は分岐状のブタノール、直鎖状又は分岐状のヘキサノール、直鎖状又は分岐状のカノール、直鎖状又は分岐状のウンデカノール、直鎖状又は分岐状のドデカノール、直鎖状又は分岐状のテトラデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のヘキサデカノール、直鎖状又は分岐状のハナナデカノール、直鎖状又は分岐状のハナナデカノール、直鎖状又は分岐状のハナナデカノール、直鎖状又は分岐状のハナナデカノール、直鎖状又は分岐状のハナナデカノール、直鎖状又は分岐状のハナナデカノール、直鎖状又は分岐状のハナール、直鎖状又は分岐状のハナナデカリール、直鎖状又は分岐状のハンイコサノール、直鎖状又は分岐状のトリコサノール、直鎖状又は分岐状のテトラコサノール及びこれらの混合物等が挙げられる。

#### $[0\ 1\ 3\ 4\ ]$

また、エステル油性剤を構成する多価アルコールとしては、通常2~10価、好ましく は2~6価のものが用いられる。2~10の多価アルコールとしては、具体的には例えば 、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリ コールの3~15量体)、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピ レングリコール(プロピレングリコールの3~15量体)、1,3一プロパンジオール、 1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メ チルー1,2ープロパンジオール、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,2ーペ ンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペン タンジオール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコール;グリセリン、ポリグリセリ ン(グリセリンの2~8量体、例えはジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン 等)、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリ メチロールブタン等)及びこれらの2~8量体、ペンタエリスリトール及びこれらの2~ 4 量体、1,2,4ーブタントリオール、1,3,5ーペンタントリオール、1,2,6 ーヘキサントリオール、1,2,3,4ーブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン 、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニ トール等の多価アルコール;キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコ ース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトー ス、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類、及びこれらの混合物等が挙げ られる。

## $[0\ 1\ 3\ 5]$

これらの多価アルコールの中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール(エチレングリコールの3~10量体)、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの3~10量体)、1, 3 ープロバンジオール、2 ー メチルー1, 2 ー プロバンジオール、2 ー メチルー1, 2 ー プロバンジオール、2 ー メチルークリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トリメチロールアルカン(トリメチロールエタン、トリメチロールプロバン、トリメチロールブタン等)及びこれらの2 ~ 4 量体、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、1, 2, 4 ー ブタントリオール、1, 3, 5 ー ペンタントリオール、1, 2, 4 ー ブタントリオール、1, 2, 3, 4 ー ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の2~4 価の多価アルコール及びこれらの混合物等が好ましい。さら

により好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、及びこれらの混合物等である。

# [0136]

本発明の(H)成分にかかるエステル油性剤を構成するアルコールは、上述したように 一価アルコールであっても多価アルコールであってもよいが、摩擦特性により優れる点な どから、多価アルコールであることが好ましい。

# $[0\ 1\ 3\ 7]$

また、本発明の(H)成分にかかるエステル油性剤を構成する酸のうち、一塩基酸とし ては、通常炭素数2~24の脂肪酸が用いられ、その脂肪酸は直鎖のものでも分岐のもの でもよく、また飽和のものでも不飽和のものでもよい。具体的には、例えば、酢酸、プロ ピオン酸、直鎖状又は分岐状のブタン酸、直鎖状又は分岐状のペンタン酸、直鎖状又は分 岐状のヘキサン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタン酸、直鎖状又は分岐状のオクタン酸、直 鎖状又は分岐状のノナン酸、直鎖状又は分岐状のデカン酸、直鎖状又は分岐状のウンデカ ン酸、直鎖状又は分岐状のドデカン酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン酸、直鎖状又は分 岐状のテトラデカン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデカン酸、直鎖状又は分岐状のヘキサ デカン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデカン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデカン酸、直 鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデカン酸、直鎖状又は分岐状のノナデカン酸、直鎖状 又は分岐状のイコサン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコサン酸、直鎖状又は分岐状のドコ サン酸、直鎖状又は分岐状のトリコサン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコサン酸等の飽和 脂肪酸、アクリル酸、直鎖状又は分岐状のブテン酸、直鎖状又は分岐状のペンテン酸、直 鎖状又は分岐状のヘキセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン酸、直鎖状又は分岐状のオク テン酸、直鎖状又は分岐状のノネン酸、直鎖状又は分岐状のデセン酸、直鎖状又は分岐状 のウンデセン酸、直鎖状又は分岐状のドデセン酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン酸、直 鎖状又は分岐状のテトラデセン酸、直鎖状又は分岐状のペンタデセン酸、直鎖状又は分岐 状のヘキサデセン酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン酸、直鎖状又は分岐状のオクタデ セン酸、直鎖状又は分岐状のヒドロキシオクタデセン酸、直鎖状又は分岐状のノナデセン 酸、直鎖状又は分岐状のイコセン酸、直鎖状又は分岐状のヘンイコセン酸、直鎖状又は分 岐状のドコセン酸、直鎖状又は分岐状のトリコセン酸、直鎖状又は分岐状のテトラコセン 酸等の不飽和脂肪酸、及びこれらの混合物等が挙げられる。

#### $[0\ 1\ 3\ 8]$

多塩基酸としては、二塩基酸、トリメリット酸等が挙げられるが、二塩基酸であること が好ましい。二塩基酸は鎖状二塩基酸、環状二塩基酸のいずれであってもよい。また、鎖 状二塩基酸の場合、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、また、飽和、不飽和のいず れであってもよい。鎖状二塩基酸としては、炭素数2~16の鎖状二塩基酸が好ましく、 具体的には例えば、エタン二酸、プロパン二酸、直鎖状又は分岐状のブタン二酸、直鎖状 又は分岐状のペンタン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプ タン二酸、直鎖状又は分岐状のオクタン二酸、直鎖状又は分岐状のノナン二酸、直鎖状又 は分岐状のデカン二酸、直鎖状又は分岐状のウンデカン二酸、直鎖状又は分岐状のドデカ ン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデカン二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデカン二酸、直 鎖状又は分岐状のヘプタデカン二酸、直鎖状又は分岐状のヘキサデカン二酸、直鎖状又は 分岐状のへキセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプテン二酸、直鎖状又は分岐状のオクテン 二酸、直鎖状又は分岐状のノネン二酸、直鎖状又は分岐状のデセン二酸、直鎖状又は分岐 状のウンデセン二酸、直鎖状又は分岐状のドデセン二酸、直鎖状又は分岐状のトリデセン 二酸、直鎖状又は分岐状のテトラデセン二酸、直鎖状又は分岐状のヘプタデセン二酸、直 鎖状又は分岐状のヘキサデセン二酸及びこれらの混合物等が挙げられる。また、環状二塩 基酸としては、1、2一シクロヘキサンジカルボン酸、4一シクロヘキセンー1,2一ジ カルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、安定性の点から、鎖 状二塩基酸が好ましい。

#### $[0\ 1\ 3\ 9\ ]$

エステル系油性剤を構成する酸としては、上述したように一塩基酸であっても多塩基酸であってもよいが、摩擦特性の向上効果がより優れる点から、一塩基酸が好ましい。

# $[0 \ 1 \ 4 \ 0]$

エステル系油性剤におけるアルコールと酸との組み合わせは任意であって特に制限されないが、例えば下記(i)~(vii)の組み合わせによるエステルを挙げることができる。

# $[0 \ 1 \ 4 \ 1]$

- ( i ) 一価アルコールと一塩基酸とのエステル
- (ii) 多価アルコールと一塩基酸とのエステル
- (iii) 一価アルコールと多塩基酸とのエステル
- (iv) 多価アルコールと多塩基酸とのエステル
- (v) 一価アルコール、多価アルコールとの混合物と多塩基酸との混合エステル
- (vi) 多価アルコールと一塩基酸、多塩基酸との混合物との混合エステル
- (vii)一価アルコール、多価アルコールとの混合物と一塩基酸、多塩基酸との混合エステル。

# $[0 \ 1 \ 4 \ 2]$

上記(ii)~(vii)のエステルのそれぞれは、多価アルコールの水酸基又は多塩基酸のカルボキシル基の全てがエステル化された完全エステルであってもよく、また、一部が水酸基又はカルボキシル基として残存する部分エステルであってもよいが、摩擦特性の向上効果の点からは部分エステルであることが好ましい。

# [0143]

上記(i)~(vii)のエステルの中でも、(ii)多価アルコールと一塩基酸とのエステルが好ましい。このエステルは、摩擦特性の向上効果が非常に高いものである。

# $[0 \ 1 \ 4 \ 4]$

また、上記(ii)のエステルにおいて、一塩基酸の炭素数は、摩擦特性がより向上する点から、好ましくは10以上、より好ましくは12以上、さらに好ましくは14以上である。

また、一塩基酸の炭素数は、析出防止性の点から、好ましくは28以下、より好ましくは26以下、さらに好ましくは24以下である。このようなエステルとしては、グリセリンモノオレート、ソルビタンモノオレートなどが挙げられる。

#### $[0 \ 1 \ 4 \ 5]$

アルコール油性剤としては、上記エステル油性剤の説明において例示されたアルコールが挙げられる。アルコール油性剤の炭素数は、摩擦特性向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が最も好ましい。また、炭素数が大き過ぎると析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は24以下が好ましく、20以下がより好ましく、18以下が最も好ましい。

#### $[0 \ 1 \ 4 \ 6]$

カルボン酸油性剤としては、一塩基酸でも多塩基酸でもよい。このようなカルボン酸としては、例えば、エステル油性剤の説明において例示された一塩基酸及び多塩基酸が挙げられる。これらの中では、摩擦特性の向上の点から一塩基酸が好ましい。また、カルボン酸油性剤の炭素数は、摩擦特性の向上の点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が最も好ましい。また、カルボン酸油性剤の炭素数が大き過ぎると析出しやすくなる恐れがあることから、炭素数は24以下が好ましく、20以下がより好ましく、18以下が最も好ましい。

#### $[0 \ 1 \ 4 \ 7]$

エーテル油性剤としては、3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物又は三分子縮合物のエーテル化物などが挙げられる。

#### $[0\ 1\ 4\ 8]$

3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物は、例えば、下記一般式(30)~(

35)で表される。

【化26】

$$OR^{66}$$
 $|$ 
 $R^{65}O\cdot CH_2-CH-CH_2-OR^{67}$ 

一般式(30)

【化27】

$$CH_{2}OR^{68}$$
 $CH_{3}-CH_{2}-CH-CH_{2}-OR^{69}$ 
 $CH_{2}OR^{70}$ 

一般式 (31)

【化28】

一般式(32)

【化29】

$$R^{75}O-CH_2-CH-CH_2-OR^{78}$$
  $- 般式 (33)$ 

【化30】

一般式 (34)

### 一般式 (35)

[式中、 $R^{65}\sim R^{89}$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は炭素数  $1\sim 18$ の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アリル基、アラルキル基、一( $R^{10}$ 0) $_{1}$  一  $R^{10}$  ( $R^{10}$  は炭素数  $1\sim 10$  のアルキレン基、 $R^{10}$  は炭素数  $1\sim 10$  のアルキル基、アリル基、アラルキル基、10 の整数を示す)で示されるグリコールエーテル残基を示す。

#### $[0 \ 1 \ 4 \ 9]$

る~6 価の脂肪族多価アルコールの具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロバン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどが挙げられる。上記一般式(30)~(35)中の $R^{65}$ ~ $R^{89}$ としては、メチル基、エチル基、n ープロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種へキシル基、各種ペプチル基、各種オクチル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基などが挙げられる。また、上記エーテル化物は、 $R^{65}$ ~ $R^{89}$ の一部が水素原子である部分エーテル化物も包含する。

#### $[0\ 1\ 5\ 0]$

 $3\sim 6$  価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物又は三分子縮合物のエーテル化物としては、上記一般式(30)~(35)で表される化合物のうちの同種又は異種の縮合物が挙げられる。例えば、一般式(30)で表されるアルコールの二分子縮合物及び三分子縮合物のエーテル化物はそれぞれ一般式(36)及び(37)で表される。また、一般式(32)で表されるアルコールの二分子縮合物及び三分子縮合物のエーテル化物はそれぞれ一般式(38)及び(39)で表される。

#### 【化32】

一般式(36)

### 【化33】

$$CH_2OR^{76}$$
  $CH_2OR^{76}$   $CH_2OR^{76}$   $CH_2OR^{75}$   $CH_2-CH-CH_2-CH-CH_2-OR^{78}$   $CH_2OR^{77}$   $CH_2OR^{77}$   $CH_2OR^{77}$   $CH_2OR^{78}$   $CH_2OR^{78}$ 

【化35】

## 一般式 (39)

[式中、R $^{65}$ ~R $^{67}$ 及びR $^{75}$ ~R $^{78}$ はそれぞれ式(30)中のR $^{65}$ ~R $^{67}$ 及び式(33)中のR $^{75}$ ~R $^{78}$ と同一の定義内容を示す。

3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物、三分子縮合物の具体例としては、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ジソルビトール、トリグリセリン、トリトリメチロールプロパン、トリペンタエリスリトール、トリソルビトールなどが挙げられる。

#### [ 0 1 5 1 ]

一般式(30)~(39)で表されるエーテル油性剤の具体例としては、グリセリンの トリヘキシルエーテル、グリセリンのジメチルオクチルトリエーテル、グリセリンのジ( メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、グリセリンのジフェニルオクチル トリエーテル、グリセリンのジ(フェニルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル 、トリメチロールプロバンのトリヘキシルエーテル、トリメチロールプロバンのジメチル オクチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ド デシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ペンタエリスリ トールのトリメチルオクチルテトラエーテル、ペンタエリスリトールのトリ(メチルオキ シイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、 ソルビトールのテトラメチルオクチルペンタエーテル、ソルビトールのヘキサ(メチルオ キシイソプロピレン)エーテル、ジグリセリンのテトラブチルエーテル、ジグリセリンの ジメチルジオクチルテトラエーテル、ジグリセリンのトリ(メチルオキシイソプロピレン )ドデシルテトラエーテル、トリグリセリンのペンタエチルエーテル、トリグリセリンの トリメチルジオクチルペンタエーテル、トリグリセリンのテトラ(メチルオキシイソプロ ピレン) デシルペンタエーテル、ジトリメチロールプロパンのテトラブチルエーテル、ジ トリメチロールプロパンのジメチルジオクチルテトラエーテル、ジトリメチロールプロバ ンのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、トリトリメチロール プロバンのペンタエチルエーテル、トリトリメチロールプロバンのトリメチルジオクチル ペンタエーテル、トリトリメチロールプロバンのテトラ(メチルオキシイソプロピレン) デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、ジペンタエ リスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサ (メチルオキシイソプロピレン) エーテル、トリペンタエリスリトールのオクタプロピル

エーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテル、トリペン タエリスリトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、ジソルビトールの オクタメチルジオクチルデカエーテル、ジソルビトールのデカ(メチルオキシイソプロピ レン)エーテルなどが挙げられる。

これらの中でも、グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル、トリメチロールプロ パンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトール のテトラヘキシルエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ジグリセリンのジ メチルジオクチルテトラエーテル、トリグリセリンのテトラ (メチルオキシイソプロピレ ン)デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、トリペ ンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテルが好ましい。

### $[0\ 1\ 5\ 2]$

本発明で用いることのできる(H)成分としての油性剤には、そのほか、(H-1)ア ミン油性剤、(H-2)アミド油性剤等が挙げられる。

### [ 0 1 5 3 ]

(H-1)アミン油性剤としては、モノアミン、ポリアミン、アルカノールアミン等が 挙げられるが、これらの中でも、摩擦特性向上の点から、モノアミンが好ましい。

#### $[0\ 1\ 5\ 4]$

モノアミンとしては、具体的には例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメ チルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミ ン(全ての異性体を含む)、ジプロピルアミン(全ての異性体を含む)、トリプロピルア ミン(全ての異性体を含む)、モノブチルアミン(全ての異性体を含む)、ジブチルアミ ン(全ての異性体を含む)、トリブチルアミン(全ての異性体を含む)、モノペンチルア ミン(全ての異性体を含む)、ジペンチルアミン(全ての異性体を含む)、トリペンチル アミン(全ての異性体を含む)、モノヘキシルアミン(全ての異性体を含む)、ジヘキシ ルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘプチルアミン(全ての異性体を含む)、ジヘプ チルアミン(全ての異性体を含む)、モノオクチルアミン(全ての異性体を含む)、ジオ クチルアミン(全ての異性体を含む)、モノノニルアミン(全ての異性体を含む)、モノ デシルアミン(全ての異性体を含む)、モノウンデシル(全ての異性体を含む)、モノド デシルアミン(全ての異性体を含む)、モノトリデシルアミン(全ての異性体を含む)、 モノテトラデシルアミン(全ての異性体を含む)、モノペンタデシルアミン(全ての異性 体を含む)、モノヘキサデシルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘプタデシルアミン (全ての異性体を含む)、モノオクタデシルアミン(全ての異性体を含む)、モノノナデ シルアミン(全ての異性体を含む)、モノイコシルアミン(全ての異性体を含む)、モノ ヘンイコシルアミン(全ての異性体を含む)、モノドコシルアミン(全ての異性体を含む )、モノトリコシルアミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(エチル)アミン、ジメチ ル(プロピル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ブチル)アミン(全ての異性 体を含む)、ジメチル(ペンチル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘキシル )アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘプチル)アミン(全ての異性体を含む) 、ジメチル(オクチル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ノニル)アミン(全 ての異性体を含む)、ジメチル(デシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ウ ンデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ドデシル)アミン(全ての異性体 を含む)、ジメチル(トリデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(テトラデ シル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ペンタデシル)アミン(全ての異性体 を含む)、ジメチル(ヘキサデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘプタ デシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(オクタデシル)アミン(全ての異性 体を含む)、ジメチル(ノナデシル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(イコシ ル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘンイコシル)アミン(全ての異性体を 含む)、ジメチル(トリコシル)アミン(全ての異性体を含む)等のアルキルアミン; モノビニルアミン、ジビニルアミン、トリビニルアミン、モノプロペニルアミン(全て

の異性体を含む)、ジプロペニルアミン(全ての異性体を含む)、トリプロペニルアミン

(全ての異性体を含む)、モノブテニルアミン(全ての異性体を含む)、ジブテニルアミ ン(全ての異性体を含む)、トリブテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノペンテニ ルアミン(全ての異性体を含む)、ジペンテニルアミン(全ての異性体を含む)、トリペ ンテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘキセニルアミン(全ての異性体を含む) 、ジヘキセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘプテニルアミン(全ての異性体を 含む)、ジヘプテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノオクテニルアミン(全ての異 性体を含む)、ジオクテニルアミン(全ての異性体を含む)、モノノネニルアミン(全て の異性体を含む)、モノデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノウンデセニル(全 ての異性体を含む)、モノドデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノトリデセニル アミン(全ての異性体を含む)、モノテトラデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モ ノペンタデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘキサデセニルアミン(全ての異 性体を含む)、モノヘプタデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノオクタデセニル アミン(全ての異性体を含む)、モノノナデセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノ イコセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノヘンイコセニルアミン(全ての異性体を 含む)、モノドコセニルアミン(全ての異性体を含む)、モノトリコセニルアミン(全て の異性体を含む)等のアルケニルアミン;

ジメチル(ビニル)アミン、ジメチル(プロペニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ブテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ベンテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ベンテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(オクテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(カクテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(カクテニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ウンデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ウンデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(トリデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(テトラデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘブクデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ヘブクデセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(ハブクの異性体を含む)、ジメチル(ハブクの異性体を含む)、ジメチル(イコセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(イコセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(イコセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(カンイコセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(カンイコセニル)アミン(全ての異性体を含む)、ジメチル(カンイコセニル)アミン(全ての異性体を含む)等のアルキル基及びアルケニル基を有するモノアミン;

モノベンジルアミン、(1-フェニルチル)アミン、(2-フェニルエチル)アミン(別名:モノフェネチルアミン)、ジベンジルアミン、ビス(1-フェニエチル)アミン、ビス(2-フェニルエチレン)アミン(別名:ジフェネチルアミン)等の芳香族置換アルキルアミン;

モノシクロペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、モノシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノシクロヘプチルアミン、ジシクロヘプチルアミン等の炭素数5~16のシクロアルキルアミン;

ジメチル(シクロペンチル)アミン、ジメチル(シクロヘキシル)アミン、ジメチル(シクロヘプチル)アミン等のアルキル基及びシクロアルキル基を有するモノアミン;

(メチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(メチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジメチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(エチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(エチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(メチルエチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(メチルエチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジエチルシクロペンチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)

、(エチルシクロへキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(エチルシクロへキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(メチルエチルシクロへキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジエチルシクロへキシル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(メチルシクロへプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、ビス(メチルシクロへプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジメチルシクロへプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジエチルシクロへプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジエチルシクロへプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)、(ジエチルシクロへプチル)アミン(全ての置換異性体を含む)等のアルキルシクロアルキルアミン;等が挙げられる。また、前記モノアミンには牛脂アミン等の、油脂から誘導されるモノアミンも含まれる。

### [0155]

上記したモノアミンの中でも、摩擦特性向上の点から、特にアルキルアミン、アルキル基及びアルケニル基を有するモノアミン、アルキル基及びシクロアルキル基を有するモノアミン、シクロアルキルアミン並びにアルキルシクロアルキルアミンが好ましく、アルキルアミン、アルキル基及びアルケニル基を有するモノアミンがより好ましい。

### [0156]

モノアミンの炭素数については特に制限は無いが、防錆性の点から8以上であることが好ましく、12以上であることがより好ましい。また、摩擦特性向上の点から、24以下であることがより好ましい。

### $[0\ 1\ 5\ 7\ ]$

さらに、モノアミンにおいて窒素原子に結合する炭化水素基の数についても特に制限はないが、摩擦特性向上の点から、 $1\sim 2$  個であることが好ましく、1 個であることがより好ましい。

#### [0158]

(H-2)アミド油性剤としては、炭素数6~30の脂肪酸やその酸塩化物をアンモニアや炭素数1~8の炭化水素基又は水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化合物等の含窒素化合物を反応させて得られるアミド等が挙げられる。

#### [0159]

ここでいう脂肪酸としては、直鎖脂肪酸でも分枝脂肪酸でもよく、飽和脂肪酸でも不飽 和脂肪酸でもよい。またその炭素数は6~30、好ましくは9~24が望ましい。

#### 

この脂肪酸としては、具体的には例えば、ヘブタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、スクデカン酸、ペコサン酸、イコサン酸、イコサン酸、イコサン酸、イコサン酸、イコサン酸、イコサン酸、イコサン酸、カクタコサン酸、カクタコサン酸、トリコサン酸、トリアコンチル基等の飽和脂肪酸は直鎖状でも分枝状でもよい);ヘブテン酸、オクテン酸、アセン酸、ドロセン酸、ドアセン酸、オクテン酸、オクテン酸、オクテン酸、オクテン酸、オクテン酸、オクテン酸、オクテン酸、オクテン酸、オクタデセン酸、オクタデセン酸、オクタデセン酸、カクタコセン酸、トリコセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドロセン酸、オクタコセン酸、トリコンを受けるよく、アリン酸等の不飽和脂肪酸(これら不飽和脂肪酸は直鎖状でもよく、アルミチンの位置も任意である);等が挙げられるが、導される直鎖脂肪酸の混合物等が好ましく用いられる。

#### $[0\ 1\ 6\ 1]$

上記脂肪酸と反応させる含窒素化合物としては、具体的には、アンモニア;モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノオクチルアミン、ジメチルアミン、

メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジベキシルアミン、ジイルアミン、ジオクノールアミン、モノブロバノールアミン、モノブタノールアミン、モノールアミン、モノールアミン、モノールアミン、カクノールアミン、カクノールアミン、メタノールアミン、メタノールアミン、ブロバノールアミン、メタノールアミン、ブロバノールアミン、ジブクノールアミン、ジオクタノールアミン、ジールカノールアミン、アルカノール来ミン、ジオクタノールアミン、ジールカノールカノール来ミン、ジオクタノールアミン等のアルカノールアミン、アルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい);及びこれらの混合物等が例示できる。

### $[0\ 1\ 6\ 2\ ]$

脂肪酸アミドとしては、具体的には、ラウリン酸アミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノプロバノールアミド、ミリスチン酸アミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸モノプロバノールアミド、バルミチン酸アミド、バルミチン酸ジエタノールアミド、バルミチン酸モノプロバノールアミド、ステアリン酸アミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸モノプロバノールアミド、オレイン酸アミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オレイン酸モノプロバノールアミド、ヤシ油脂肪酸アミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸・ニュールアミド、炭素数12~13の合成混合脂肪酸でニャンに、炭素数12~13の合成混合脂肪酸・ニュールアミド、及びこれらの混合物等が特に好ましく用いられる。

油性剤のうち、好ましいものは、摩擦特性向上効果の点から、多価アルコール部分エステルと脂肪族アミドである。

### [0163]

上記(H)成分としての油性剤の含有量は任意であるが、摩擦特性の向上効果に優れる点から、組成物全量を基準として、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。また、当該含有量は、析出防止性の点から、組成物全量を基準として、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7.5質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

#### $[0\ 1\ 6\ 4]$

#### ( I ) 成分:

任意成分であるが、本発明のギヤ油組成物には、熱・酸化安定性向上の点から(I)成分として、一般式(40)で表されるトリアゾールおよび/またはその誘導体を添加することができる。

#### $[0\ 1\ 6\ 5]$

【化36】



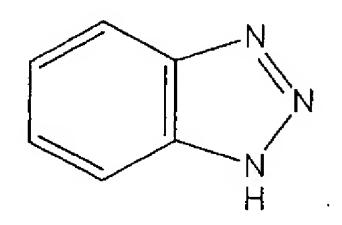
上式中、2つの点線はトリアゾール環に置換する同一または異なる置換基、好ましくは 炭化水素基をそれぞれ表し、両者は互いに結合して環状基、たとえば縮合ベンゼン環を構 成することができる。

トリアゾールおよび/またはその誘導体として好ましい化合物は、ベンゾトリアゾール 及び/又はその誘導体である。 [0166]

上記ベンゾトリアゾールとしては、下記式(41)で表される化合物が例示される。

 $[0\ 1\ 6\ 7]$ 

【化37】



### 一般式(41)

### [0168]

また、ベンゾトリアゾール誘導体としては、例えば、下記一般式(42)で表されるアルキルベンゾトリアゾールや、一般式(43)で表される(アルキル)アミノアルキルベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0169]

【化38】

$$(R^{90})_{x}$$

### 一般式 (42)

【0170】 【化39】

$$(R^{91})_{y}$$
 $R^{93}$ 
 $R^{94}$ 

# 一般式 (43)

### $[0 \ 1 \ 7 \ 1]$

上記式(42)中、 $R^{90}$ は炭素数  $1\sim 4$  の直鎖状又は分枝状のアルキル基を、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、またx は  $1\sim 3$  、好ましくは 1 又は 2 の数を示す。  $R^{90}$  としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブ

チル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。式(42)で表されるアルキルベンゾトリアゾールとしては、特に酸化防止性に優れるという点から、 $R^{90}$ がメチル基又はエチル基であり、xが1又は2である化合物が好ましく、例えば、メチルベンゾトリアゾール(トリルトリアゾール)、ジメチルベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、ジエチルベンゾトリアゾール、ブール又はこれらの混合物等が挙げられる。

### [0172]

上記式(43)中、  $R^{91}$  は農素数  $1\sim 1$  の直鎖状又は分枝状のアルキル基、好ましくはメチル基又はエチル基を示し、  $R^{93}$  及び  $R^{94}$  は同一でも異なっていてもよく、水素原子又は農素数  $1\sim 1$  8 の直鎖状若しくな分枝状のアルキル基、好ましくは農素数  $1\sim 1$  2 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示し、またりは  $0\sim 3$ 、好ましくは  $0\sim 1$  2 の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示し、またりは  $0\sim 1$  2 では、例えば、メチル基、  $1\sim 1$  2 では、例えば、メチル基、  $1\sim 1$  2 では、例えば、メチル基、  $1\sim 1$  3 及び  $1\sim 1$  2 では、例えば、メチル基、  $1\sim 1$  3 及び  $1\sim 1$  2 では、例えば、メチル基、  $1\sim 1$  3 及び  $1\sim 1$  3 及び  $1\sim 1$  3 及び  $1\sim 1$  4 としては、例えば、  $1\sim 1$  3 及び  $1\sim 1$  4 としては、例えば、  $1\sim 1$  4 としては、  $1\sim 1$  5 に、  $1\sim 1$  5 に、  $1\sim 1$  6 は  $1\sim 1$  6 は  $1\sim 1$  7 に、  $1\sim 1$  7 に、  $1\sim 1$  8 に  $1\sim 1$  9 は  $1\sim 1$  8 に  $1\sim 1$  9 は  $1\sim 1$ 

### [0173]

上記式(43)で表される(アルキル)アミノベンゾトリアゾールとしては、特に酸化 防止性に優れるという点から、 $R^{9}$ 1がメチル基であり、yが0又は1であり、 $R^{9}$ 2が メチレン基又はエチレン基であり、 $R^{93}$ 及び $R^{94}$ が炭素数 $1\sim12$ の直鎖状又は分枝 状のアルキル基であるジアルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールやジアルキルアミノ アルキルトリルトリアゾール又はこれらの混合物等が好ましく用いられる。これらのジア ルキルアミノアルキルベンゾトリアゾールとしては、例えば、ジメチルアミノメチルベン ゾトリアゾール、ジエチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピ ルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノメチルベンゾトリ アゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は 分枝)へキシルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へプチルアミノメ チルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノメチルベンゾトリアゾール 、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシ ルアミノメチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノメチルベンゾ トリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノメチルベンゾトリアゾール;ジメチル アミノエチルベンゾトリアゾール、ジエチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖 又は分枝)プロピルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ブチルアミノ エチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノエチルベンゾトリアゾー ル、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝) ヘプチルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノエチルベ ンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直 鎖又は分枝)デシルアミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルア ミノエチルベンゾトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノエチルベンゾトリア ゾール;ジメチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノメチルトリルトリア ゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分 枝)ブチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ペンチルアミノメチル トリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ヘキシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ (直鎖又は分枝)へプチルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)オクチ ルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ノニルアミノメチルトリルトリ

アゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノメチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジエチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)プロピルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)でチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)でチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)へブチルアミノエチルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)フェルアジール、ジ(直鎖又は分枝)オクチルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)デシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ウンデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)ドデシルアミノエチルトリルトリアゾール、ジ(直鎖又は分枝)

#### $[0 \ 1 \ 7 \ 4]$

任意成分である(I)成分としてのトリアゾール及び/又はその誘導体の含有量は任意であるが、組成物全量基準で、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上である。0.001質量%未満の場合には、トリアゾール及び/又はその誘導体の含有による熱・酸化安定性の向上効果が不十分となるおそれがある。また、トリアゾール及び/又はその誘導体の含有量は、組成物全量基準で、好ましくはI.0質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。1.0質量%を超える場合は、含有量に見合うだけの熱・酸化安定性の向上効果が得られず経済的に不利となるおそれがある。

### $[0 \ 1 \ 7 \ 5]$

その他の任意の添加成分:

本発明においては、上述したとおり、基油に(A)成分の分散型粘度指数向上剤を含有させるのみで、耐スラッジ性や水分離性に優れたギヤ油組成物が得られるが、その性能を更に向上させる目的で、必要に応じて、さらにさび止め剤、金属不活性化剤、前記(A)の分散型粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤や清浄分散剤、流動点降下剤、消泡剤等に代表される各種添加剤を単独で、または複数種組み合わせて含有させても良い。

#### $[0 \ 1 \ 7 \ 6]$

さび止め剤としては、具体的には、脂肪酸金属塩、ラノリン脂肪酸金属塩、酸化ワックス金属塩等の金属石けん類;ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコール部分エステル類;ラノリン脂肪酸エステル等のエステル類;カルシウムスルフォネート、バリウムスルフォネート等のスルフォネート類;酸化ワックス;アミン類;リン酸;リン酸塩等が例示できる。本発明においては、これらのさび止め剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0.01~1質量%であるのが望ましい。

#### $[0 \ 1 \ 7 \ 7]$

#### $[0\ 1\ 7\ 8]$

前記(A)の分散型粘度指数向上剤以外の粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーの共重合体若しくはその水添物、エチレンー $\alpha$  ーオレフィン共重合体( $\alpha$  ーオレフィンとしてはプロピレン、1 ーブテン、1 ーペンテン等が例示できる)若しくはその水素化物、ポリイソブチレン若しくはその水添物、スチレンージエン水素化共重合体及びポリアルキルスチレン等の、いわゆる非分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また前記(A)の分散型粘度指数向上剤以外の清浄分散剤としては、アルケニルコハク酸イミド、スルフォネート、サリシレート、フェネート等が例示される。これらの粘度指数向上剤や清浄分散剤の中から任意に選ばれた 1 種類あるいは 2 種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、

その含有量は、油組成物全量基準で0.01~10質量%であるのが望ましい。

### $[0 \ 1 \ 7 \ 9]$

流動点降下剤としては、具体的には、各種アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルから選ばれる1種または2種以上のモノマーの共重合体若しくはその水添物等が例示できる。これらの流動点降下剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0.01~5質量%であるのが望ましい。

### [0180]

消泡剤としては、具体的には、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン等のシリコーン類が例示できる。本発明においては、これらの消泡剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を、任意の量で含有させることができるが、通常、その含有量は、油組成物全量基準で0.0001~0.05質量%であるのが望ましい。

### [0181]

用途:

本発明のギヤ油組成物は、各種産業機械用、自動車用、鉄道車両用等に用いられるが、 その他にも例えば、油圧作動油、タービン油、圧縮機油、すべり案内面油、軸受油等とし て使用することができる。

#### 【実施例】

[0182]

以下に実施例および比較例により本発明をさらに説明する。

試験した基油とそれに添加した添加剤の種類とその量は以下に示す。

また、配合した各潤滑油組成物について行なった試験法も同様に下に示す。

得られた試験結果は、表1から表3にまとめて示した。

[0183]

(FZG)

ASTM D 5182-91に準拠し、FZG試験を行い、各潤滑油組成物の極圧性を評価した。評価の際には、不合格となったステージを指標とした。

#### (熱安定性試験)

JIS K2540—1989の「潤滑油熱安定度試験方法」に準じて潤滑油のスラッジ生成抑制効果を評価した。すなわち、50mlビーカーに表の潤滑油を45gとり、その中に銅及び鉄触媒を入れ、140℃の空気恒温槽に240時間放置後、試料油中のスラッジ量を測定した。生成スラッジ量は、試験後の潤滑油をn-0キサンで希釈し、0.8μmのメンブランフィルターにてろ過し、捕集物重量を測定することにより求めた。なお、銅及び鉄触媒は、タービン油酸化安定度試験(JIS K2514)に使用する触媒を8巻(長さ約3.5 cm)に切断したものを使用した。

### (IAE油温)

IP166/77(92)に規定されるIAEギヤ試験に準拠し、回転数6000rpm、油量1250ml、荷重80lbで運転し、120分後のギヤボックスの油温を測定した。

(抗乳化性試験)

J I S K 2520に準拠し、82℃での抗乳化性を測定した。

[0184]

(基油)

基油1:溶剤精製パラフィン系鉱油(動粘度150mm²/s(40℃)、粘度指数95)

基油2:1-デセンオリゴマー(動粘度150mm²/s(40℃)、粘度指数140)

基油3:ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールの混合物と炭素数  $5 \sim 12$  の直鎖飽和脂肪酸とを用いて得られたポリオールエステル(動粘度  $150\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ ( $40\,\mathrm{C}$ )、粘度指数 120)

[0185]

(添加剤)

(A)成分

A1:C1-C18アルキルメタクリレート(90mol%)とモルホリノエチルメタクリレート(10モル%)との共重合体(数平均分子量8万)

A2:C1-C18アルキルメタクリレート(90mol%)とベンゾイルアミノメタクリレート(10 モル%)との共重合体(数平均分子量7万)

(B) 成分

B1: N-オレオイルサルコシン

(C)成分

Cl: ノニルフェノキシ酢酸 (NPA)

(D)成分

D1:2,5-ビス(n-ノニルジチオ) -1,3,4-チアジアゾール

D2:ジオクチルジチオリン酸亜鉛(ZnDTP)

その他添加剤

アミン:ジオクチルジフェニルアミン

DBPC:ジーtertブチルーpークレゾール

TCP:トリクレジルフォスフェート

OAP: ジオレイルアシッドホスフェート

イミド:ポリブテニルコハク酸無水物とテトラエチレンペンタミンの反応により得られる

モノタイプポリブテニルコハク酸イミド

[0186]

## 【表1】

実施例	1	. 2	3	4	5
基油 1	96.1	98.5	99.09	98.97	98.89
2		<del>_</del>	_	<b>–</b>	<del></del>
3		<del></del>	_	'	_
A成分	A 1	A 2	A 1	A 2	A 1
	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
B成分	<del></del>		B 1	<del></del>	B 1
			0.01		0.01
C成分		<del></del>	<del></del>	C 1	<del></del>
				0.03	
D成分	<del></del>	<del></del>	Memorinal VIII		D 1
					0.2
DBPC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加	$\operatorname{TCP}$	OAP	<del></del>	<del></del>	<del></del>
剤	3.0	0.5			
FZG 試験不	1 0	1 0	1 0	1 0	> 1 2
合格ステージ	-				
熱安定性試験	1.8	1.5	1.2	0.7	1.5
スラッジ量					
(mg/45g)			,		
IAE 油温(℃)	1 4 1	1 3 9	1 2 8	1 3 1	1 2 5
抗乳化性	40-40-0(15)	40-40-0(15)	40-40-0(20)	40-40-0(20)	40-40-0(20)

[0187]

# 【表 2】

実施例	6	7	8	9
基油 1	98.75	98.45		
2		_	98.93	:
3			<del></del>	98.45
添加剤				
A成分	A 2	A 2	A 2	A 2
	0.2	0.2	0.2	0.2
B成分	B 1	B 1	B 1	B 1
	0.02	0.02	0.02	0.02
C成分	C 1	C 1	C 1	C 1
	0.03	0.03	0.03	0.03
D成分		D 1	D 1	D 1
		0.3	0.3	0.3
DBPC	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加		<del></del>		
剤				
FZG 試験不	1 0	> 1 2	> 1 2	> 1 2
合格ステージ				
熱安定性試験	1.2	1.8	0.7	2.1
スラッジ量				
(mg/45g)				
IAE 油温(℃)	1 2 7	1 2 5	1 2 9	1 1 9
抗乳化性	40-40-0(20)	40-40-0(20)	40-40-0(15)	41-38-1(30)

[0188]

# 【表3】

比較例	1	2	3	4	5	6
4.5	-	95.9		98.4	99.0	98.7
	96.2	99.9	98.7	უი.4	99.0	90.1
2			<del></del>	<del></del>		
3		_		<del></del>		<del></del>
添加剤						
A成分	<del></del>	<del></del>	_		<del></del>	<del></del>
B成分	-	<u> </u>	<u> </u>			
C成分	<del></del>	_	<del></del>			
D成分		—	D 2	D 2	D 1	D 1
			0.5	0.5	0.2	0.2
DBPC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
アミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
その他の添加	ТСР	ТСР	<del></del>	イミド		イミド
剤	3.0	3.0		0.3		0.3
		イミド		•		
		0.3				
FZG 試験不	1 0	1 0	9	9	1 0	1 0
合格ステージ						
熱安定性試験	10.8	2.5	15.2	3.4	6.8	1.9
スラッジ量						
(mg/45g)						
IAE 油温(℃)	試験せず	試験せず	試験せず	試験せず	試験せず	試験せず
抗乳化性	試験せず	18-21-41	試験せず	21-23-36	試験せず	31-25-24
		(60)		(60)		(60)

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 各種産業機械に用いられているギヤについても、高効率、低コストが求められており、対応してギヤ油としては、高速、高出力化傾向とも相俟って、より高温に耐え、かつより高負荷での運転に耐えられるものが熱望されている。 具体的には、耐スラッジ性能及び水分離性が優れたギヤ油が要求される。

【解決手段】 鉱油、油脂および合成油の中から選ばれる少なくとも1種を基油に対して、必須成分として(C)分散型粘度指数向上剤を含有するギヤ油組成物を含有するギヤ油組成物を提供する。特にスラッジ生成抑制効果に優れる点から、数平均分子量が5,000~100,00分散型ポリメタクリレート、数平均分子量が5,000~100,00分散型スチレン一無水マレイン酸エステル共重合体、数平均分子量が5,000~100,000分散型オレフィン共重合、数平均分子量が5,000~100,000分散型オレフィンーメタクリレート共重合体及びこれらの混合物等が好ましく用いられる。

【選択図】 なし

# 出願人履歷

東京都港区西新橋1丁目3番12号 新日本石油株式会社